АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ НАУЧНОЙ ИНФОРМАЦИИ

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ

ХИМИЯ

РЕФЕРАТЫ
63325—66423

*

№ 19 1958

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ ХИМИЯ

СОДЕРЖАНИЕ

Адрес редакции: Москва, Д-219, Балтийский поселок, д. 42-Б

Просьба заклеить прилагаемым текстом соответствующие строки на стр. 490 РЖХим № 18

62986. **Теоретическая модель для описания эластических свойств наполненных резин. Маллинс, Тобин** (Theoretical model for the elastic behavior of filler-reinforced vulcanized rubbers. Mullins L., Tobin N. R.), Rubber Chem. and Technol., 1957, **30**, № 2, 555—571 (англ.)

REFERATIVNYI ZHURNAL KHIMIYA

CONTENTS

Editorial Office: Moscow, D-219, Baltijsky poselok, 42-B

P

Рефер

МЕ

63325. (
(Über d
Chemik
Рассма
щиеся в

63326. (
джн (
putatan
Culture,
Описыв
rajuna) п
tatantram
древне-ин
написани
тексты.
63327. Т
Банер
tan xyl
nerje
№ 1, 26
Разбор
саянасаст
древне-ин
ся к ран
ние, приве

63328. У
дивариу
Miche
№ 5, 22
На осно
ных, авто
старинных
обрабатыв
фоль раст
золы (р-р
резинатов
экстракт
р-ритель
вареное).
63329. Р
Камм
bustion.
№ 200,
Историч

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Рефераты 63325—66423 № 19 10 октября 1958 г.

I

(Рефераты 63325—64321)

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

МЕТОДОЛОГИЯ. ИСТОРИЯ. НАУЧНЫЕ УЧРЕЖДЕНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ. ПРЕПОДАВАНИЕ. ВОПРОСЫ БИБЛИОГРАФИИ И НАУЧНОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ

Редактор *Д. И. Тумаркин*

63325. **Об эликсире. Мохамед Яхия Хашми** (Über das Elixier. Mohamed Yahia Haschmi), Chemiker-Ztg, 1958, 82, № 5, 133—136 (нем.)

Рассматриваются высказывания об эликсире, имеющиеся в сочинениях средневековых арабских ученых. Д. Т.

63326. **Сочинение индийского алхимика. Банерджи** (Siddha Nāgārjuna Kakshaputam or Kākschaputatantram. Banerjee Bireswar), Sci. and Culture, 1955, 21, № 4, 195—197 (англ.)

Описывается сочинения Нагараджуны (Siddha Nāgārajuna) под названием Какшапутатантрам (Kākshaputatantram), представляющее интерес для истории древне-индийской химии. Приведены (в оригинальном написании и в английском переводе) соответствующие тексты. Д. Т.

63327. **Тибетский алхимический текст. Патхак, Банерджи** (Rasayanasastroddhriti from the Tibetan xylograph Pathak Sunity Kumar, Banerjee Bireswar), Sci. and Culture, 1955, 21, № 1, 26—28 (англ.)

Разбор тибетского ксилографа, озаглавленного Расаянасастродхрити. Предположительно, это перевод с древне-индийского оригинала (санскрит), относящийся к раннему средневековью. Описывается содержание, приводятся частичный перевод и комментарии. Д. Т.

63328. **Утерянная рецептура скрипичного лака Страдивариуса. Мичелман** (Lost art of Strad varnish. Michelman Joseph), Scient. Monthly, 1955, 81, № 5, 221—223 (англ.)

На основе аналитич. исследований, гл. обр. собственных, автор экспериментально воспроизвел рецептуру старинных итальянских скрипичных лаков. 1) Глина обрабатывается разб. HNO_3 (р-р I); 2) обычная канифоль растворяется в водной вытяжке из древесной золы (р-р II); 3) смешение р-ров I и II дает осадок резинатов металлов; 4) к резинату добавляется экстракт корней марены; 5) остальные компоненты — р-ритель (скипидар) и высыхающее масло (льняное вареное). Д. Т.

63329. **Развитие представлений о процессе горения. Камминге** (Progress in the understanding of combustion. Cummings A. D.), J. Inst. Fuel, 1957, 30, № 200, 499—505 (англ.)

Исторический очерк (XVII—XIX вв.). Библ. 23 назв. А. Шахов

63330. **Из истории второго начала термодинамики. Франкфурт У. И.**, Тр. Ин-та истории естествозн. и техн. АН СССР, 1957, 19, 564—602

Рассматривается возникновение и последующее развитие идей Сади Карно (1796—1832) и Р. Клаузиуса (1822—1888). Д. Т.

63331. **Исторический очерк исследований теплоемкости водяного пара. Комаров Л. П., Рассказов Д. С.** В сб.: Вопр. истории естествозн. и техн. Вып. 3. М., АН СССР, 1957, 142—157

63332. **Несколько слов о Гёте и его связях с минералогическим обществом в России в первой половине XIX в. Соловьев С. П.**, Зап. Всес. минералог. о-ва, 1958, 87, № 2, 206—207

К 125-летию со дня смерти Гёте. По архивным материалам устанавливается, что Гёте посылал Петербургскому минералогич. об-ву много образцов минералов и горных пород, находился в контакте с деятелями об-ва и был избран его почетным членом. Д. Т.

63333. **Фридрих Вёлер. К 75-летию со дня смерти. Вольтер** (Friedrich Wöhler. Zur 75. Wiederkehr des Todestages am 25. September 1957. Wolter Helmut), Prax. Naturwiss., 1958, A7, № 3, 83—86 (нем.)

Биографический очерк. Библ. литературы о Ф. Вёлере 10 назв. Д. Т.

63334. **Сто лет структурной органической химии. Штаб** (Hundert Jahre organische Strukturchemie. Staab Heinz A.), Angew. Chem., 1958, 70, № 2, 37—41 (нем.; рез. англ., франц.)

Исторический очерк; обсуждаются достижения и границы классич. структурной химии и возможности современных структурных исследований. Д. Т.

63335. **Петер Грисс — ученый, впервые получивший диазосоединения. Хейнс** (Peter Griess — discoverer of diazo compounds. Heines Virginia), J. Chem. Edus., 1958, 35, № 4, 187—191 (англ.)

См. также РЖХим, 1958, 56323 — 56325. Д. Т.

63336. **Иоган Петер Грисс. Биографический очерк. Клифф** (Johann Peter Griess (1829—88), discoverer of diazo compounds: a biographical sketch. Cliffe W. H.), Chemistry and Industry, 1958, № 21, 616—621 (англ.)

63337. **Столетие диазосоединений. Скофилд** (The diazo centenary. Schofield M.), Dyer, 1958, 119, № 11, 751—753 (англ.)

Статья о П. Гриссе. Д. Т.

63338. **Д. И. Менделеев о роли гипотез в научном исследовании и разоблачение им лженаучных гипотез спиритизма.** Куликова А. А., Уч. зап. Ростовск.-н/Д. ун-та, 1957, 54, 165—181

63339. **Макс Планк. К 100-летию со дня рождения.** Лепсиус (Max Planck. 1858—23. April. 1958. Zur 100. Wiederkehr seines Geburtstages. Lepsius Richard), Chemiker-Ztg, 1958, 82, № 8, 247-248 (нем.)

63340. **Памяти Отто Хёнигшмида.** Хехт (Otto Hönigschmid zum Gedenken. Hecht F.), Österr. Chem.-Ztg, 1958, 59, № 9—10, 121—122 (нем.)

О. Хёнигшмид (1878—1945) был проф. аналитич. химии Мюнхенского ун-та, известен своими работами по точным определениям атомных весов многих элементов. Д. Т.

63341. **Я. О. Парнас. Педагогическая деятельность в 1916—1939 гг.** Хеллер, Мозоловский (Jakub Karol Parnas. Działalność nauczycielska w latach 1916—1939. Heller J., Mozołowski Wł.), Postępy biochem., 1958, 4, № 1, 5—16 (польск.)

Статья снабжена списком трудов (исследования, учебники, обзорные работы) за 1907—1939 гг. См. также РЖХим, 1956, 3027, 53492. Д. Т.

63342. **Шая Перецович Рутман.** Ожигов Е. П., Сообщ. Дальневост. фил. АН СССР, 1958, вып. 9, 151—152

Некролог Ш. П. Рутмана (1904—1905), зав. лабораторией углехимии Дальневосточного филиала АН СССР. Д. Т.

63343. **Генри Клапп Шерман.** Янсен (Henry Clapp Sherman 1875—1955. Jansen B. C. P.), Voeding, 1958, 19, № 5, 241—243 (гол.)

См. также РЖХим, 1957, 70799. Д. Т.

63344. **Альберт Жак Йосеф Ван-де-Велде.** Мёрс (Albert Jacques Joseph van de Velde. 1871—1956. Meurs G. J. van), Voeding, 1958, 19, № 2, 39—42 (гол.)

Некролог. См. также РЖХим, 1957, 73567; 1958, 7. Д. Т.

63345. **Анри Барбье.** Бринe (Henri Barbier. 1870—1957. Briner E.), Helv. chim. acta, 1958, 41, № 3, 844—845 (франц.)

Некролог А. Барбье (1870—1957), видного исследователя в области синтеза фотосенсибилизаторов, лекарственных и душистых в-в (Лион и Женева). Д. Т.

63346. **Андрей Иванович Луньяк. (Биография и очерк трудов).**— Уч. зап. Казанск. ун-та, 1957, 117, № 9, 185—192

См. также РЖХим, 1958, 52579. Д. Т.

63347. **Альберт Прескотт Матьюс, биохимик.** Харви (Albert Prescott Mathews, biochemist. Harvey E. Newton), Science, 1958, 127, № 3301, 743—744

Некролог А. П. Матьюса (1871—1957), бывш. проф. биохимии ун-та в Цинциннати (США). Д. Т.

63348. **Густав Фердинанд Хюттиг. Некролог.** Юца (Gustav Ferdinand Hüttig, gestorben am 1. Dezember 1957. Juza R.), Österr. Chem.-Ztg, 1958, 59, № 3—4, 33—34 (нем.)

Г. Ф. Хюттиг (1890—1957) — исследователь в области неорганич. и физ. химии, бывш. проф. Высшего технич. уч-ща в Граце. Д. Т.

63349. **Памяти Самюэла Джеймса Шанда.** Чейс (Memorial of Samuel James Shand. Chayes F.), Amer. Mineralogist, 1958, 43, № 3—4, 317—324 (англ.)

С. Дж. Шанд (1882—1957) — исследователь в области геологии, петрографии, минералогии и геохимии, бывш. проф. петрографии Колумбийского ун-та. Приведены портрет и список научных трудов. Д. Т.

63350. **Памяти Карла Артура Шёйнерта.** Молль (In memoriam Carl Arthur Scheunert. Moll H.), Vitamine und Hormone, 1958, 8, № 1, 1—2 (нем.)

См. также РЖХим, 1957, 76331. Д. Т.

63351. **Владимир Николаевич Алексеев.** Дымов А. М., Лурье Ю. Ю., Алимарин И. П., Фейгель Л. В., Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 4, 512

Некролог В. Н. Алексеева (1888—1958), доцента кафедры аналитич. химии Московского ин-та стали, педагога и автора ряда учебников по аналитич. химии для вузов и техникумов. Д. Т.

63352. **Николай Иванович Гладилин.** — Спирт. пром-сть, 1958, № 3, 47

Некролог Н. И. Гладилина (1885—1958), специалиста в области ректификации спирта (Всес. н.-и. ин-т спирт. и ликероводочн. пром-сти). Д. Т.

63353. **85-летие Ганса фон Эйлер-Шельпина.** Лепсиус (Hans von Euler-Chelpin zum 85. Geburtstage. Lepsius Richard), Chemiker-Ztg, 1958, 82, № 4, 101—102 (нем.)

Г. фон Эйлер-Шельпин (род. 1873) — крупный исследователь в области биохимии, бывш. профессор общей и органич. химии Стокгольмского ун-та, лауреат Нобелевской премии по химии за 1929 г. См. также РЖХим, 1953, 4199, 7995, 7997; 1954, 10054, 21209. Д. Т.

63354. **Н. А. Тананаев.** Бабко А., Укр. хим. ж., 1958, 24, № 2, 274—276

К 80-летию со дня рождения и 50-летию научной и пед. деятельности проф. Уральского политехнич. ин-та Н. А. Тананаева (род. 1878), известного исследователя в области аналитич. химии. Д. Т.

63355. **Исааку Ильичу Китайгородскому 70 лет.**— Стекло и керамика, 1958, № 5, 47—48

Краткий очерк научной, технич. и пед. деятельности проф. И. И. Китайгородского, зав. кафедрой стекла Московского хим.-технол. ин-та им. Менделеева. Д. Т.

63356. **70-летие Н. И. Тойвонена.** Виртанен (N. J. Toivonen 70 Jahre. Virtanen Artturi I.), Suomen kem., 1958, 31, № 1, B1—B2 (нем.)

Краткий очерк научной деятельности Н. И. Тойвонена (род. 1888), бывш. проф. органич. химии ун-та в Хельсинки, исследователя в области алициклич. соединений. Д. Т.

63357. **70-летие профессора Н. И. Тойвонена.** Хирсьярви (Professori N. J. Toivonen 70-vuotias. Hirsjärvi Pekka), Suomen kem., 1958, 31, № 1, A1—A3 (финск.)

63358. **70-летие профессора Н. И. Тойвонена.** Войтила (Professori N. J. Toivonen 70-vuotisjuhlallisuuksista. Voitila Tauno), Suomen kem., 1958, 31, № 4, A78—A84 (финск.)

63359. **Юбилей ученого-дальневосточника.** Герасимова В. Г., Ожигов Е. П., Сообщ. Дальневост. фил. АН СССР, 1958, вып. 9, 152—153

К 50-летию со дня рождения и 25-летию научно-педагогической деятельности проф. В. Т. Быкова (род. 1905), зав. кафедрой химии Дальневосточного политехнич. ин-та, председателя президиума Дальневосточного филиала АН СССР, исследователя в области физ. химии (природные сорбенты). Д. Т.

63360. **Николай Аркадьевич Измайлов.** Шкодин А. М., Ж. физ. химии, 1958, 32, № 4, 963—964

К 50-летию со дня рождения проф. Н. А. Измайлова (род. 1907), зав. кафедрой физ. химии Харьковск. ун-та, чл.-корр. Академии наук УССР, видного исследователя в области физ. химии (растворы, история). Д. Т.

63361. **Новая программа специализации по молочному делу.** Стейн (A new B. Sc. course in dairy science. Stein M.), Dairy Inds, 1956, 21, № 10, 791—792 (англ.)

В Ноттингемском ун-те (Англия) с 1955 г. введена наряду с обычной программой (diploma course) новая, повышенная программа (B. Sc. course) специализации

по молочному делу в связи с возросшим технич. уровнем молочной пром-сти. Приведены сведения об учебном плане, построенном на новых началах. Г. Титов

63362. **Об учебниках по химии для высших учебных заведений. Кулелиев** (За учебниците по химия във ВУЗ. Кулелиев Кр.), Химия и индустрия (Бълг.), 1958, **30**, № 1, 22—24 (болг.)
Обсуждается вопрос о характере курса и учебника для нехимических специальностей. Д. Т.

63363. **Искусственный металл плутоний. Полсен** (Plutonium — the man-made metal. Paulsen F. R.), School Sci. Rev., 1955, **37**, № 131, 46—51 (англ.)
Сжатый очерк химии плутония (для преподавателей). Д. Т.

63364. **Химические канцерогены. Самни** (Chemical carcinogens. Sampey John R.), J. Chem. Educ., 1955, 32, № 9, 448—449 (англ.)
Статья для преподавателей химии. Д. Т.

63365. **Амфотерные молекулы, ионы и соли. Дейвидсон** (Amphoteric molecules, ions, and salts. Davidson David), J. Chem. Educ., 1955, **32**, № 11, 550—559 (англ.)
Обстоятельный материал для использования при преподавании основ учения о кислотах и основаниях. Приведен упрощенный метод приближенной оценки (расчетом) pH водных р-ров. Д. Т.

63366. **Учебные опыты по гетерогенным реакциям с участием твердой и газообразной фаз. Перетти** (Student experiments involving some solid-gas reactions. Peretti E. A.), J. Chem. Educ., 1955, **32**, № 9, 444—447 (англ.)
Для студентов-металлургов предлагаются два опыта термич. разложения CuS, FeS_2 и $CuSO_4$. В первом опыте изучаются участвующие фазы и равновесные т-ры при различных давлениях, во втором — скорости р-ций. Приведены фото и схема установки, описание опытов, расчеты. Д. Т.

63367. **Тиоацетамид в качестве источника сероводорода в качественном анализе. Лерман, Шнейдер** (Thioacetamide as a source of hydrogen sulfide in qualitative analysis. Lehrman Leo, Schneider Paul), J. Chem. Educ., 1955, **32**, № 9, 474—475 (англ.)
Применение водного р-ра тиоацетамида вместо H_2S имеет наряду с преимуществами также и недостатки; они изучены авторами и устранены. Уточненная методика проверена на работе 200 студентов. Д. Т.

63368. **Получение хлора и щелочи по ртутному методу (лабораторный опыт). Эриксон** (Framställning av klor och alkali enligt kvicksilvermetoden (laboration). Eriksson Karl), Elementa, 1956, **39**, № 3, 180—182 (швед.)
Схема и описание установки, а также порядка проведения опытов. М. Голомбик

63369. **Получение серной кислоты из сульфата кальция. Дьюинг** (The anhydrite process. Dewing E. S.), School Sci. Rev., 1955, **37**, № 131, 23—29 (англ.)
План лекции и материалы для ее подготовки; схема и описание установки для демонстрационного опыта. Д. Т.

63370. **Некоторые замечания о работе по стандартизации химической продукции. Престинг** (Einige Bemerkungen zur Normungsarbeit auf dem Gebiet der chemischen Erzeugnisse. Presting W.), Standardisierung, 1957, **3**, № 3, 198—199 (нем.)
Кратко и в общем виде рассматриваются некоторые моменты, связанные со спецификой хим. продукции как объекта стандартизации. Л. Херсонская

63371 К. **Общая химия. Для студентов медицинских институтов. Чхенкели А. З.** (Зогади кимия. Самедицино институтис студенттатвис). Тбилиси, Грузмедгиз, 1957, 505 стр., илл., 9 р. 80 к. (груз.)

63372 К. **Краткий курс органической химии для студентов-медиков. Изд. 6-е. Барджеллини** (Breve corso di chimica organica per studenti di medicina. 6 ed. Bargellini Guido. Roma, Ed. Studium, 1956, 324 p., 2000 L.) (итал.)

См. также: Статистич. методы 24237Бх. Послед. анализ в пром. экспериментировании 64667. Метод расчета стоимости продукции 64668. Теория аналогии 64669. Синоптич. способ представления структурных сведений в биохимии 24214Бх. Новые минералы 63520. Классификация, терминология, обозначения: породы 64092; природные воды 64117; угли 65525; пов.-акт. в-ва 65703; молочное дело 65909. История: водоочистка 64854; произ-во эфирных масел 65481, 65482; сыроделие 65899. Персоналия: Авогадро 63374. Институты: отделка металлов 65030; углехимия 65526; молочная пром-сть 65907, 65908; резиновая пром-сть 66189. Конференции: физ. константы 63374; аналит. химия 64141, 65177; коррозия 64796; сточные воды 64862; отделка металлов 65030; стекольн. произ-во 65177, 65178, 66343; бетон 65220, 65221, 65244, 65245; молочно-консервн. пром-сть 65858; кожев. и мехов. пром-сть 66343; резинов. пром-сть 66343; пластмассы 66343; физиология 24214Бх. Учебная литература: физ. химия 63375; колл. химия 63375; неорганич. химия 64062; фармац. химия 65356, 65357; хлебопечение 65975; технол. неметаллич. покрытий 66150; целл.-бум. произ-во 66251, 66252; биохимия растений 24903Бх. Документация: керамика 65114. Применение счетно-реш. устройств 63532.

НОВЫЕ ЖУРНАЛЫ

63373. **Nukleonik (Нуклеоника)** Hrsg. Boettcher A., Finkelnburg W. Berlin — Göttingen — Heidelberg, Springer (нем.)
Журнал посвящен широкому кругу вопросов ядерной техники и смежных областей науки и техники, в том числе ядерной химии. Выходит с 1958 г., нерегулярно; объем номера ~ 2 печ. л. Первый номер — апрель 1958 г., цена 6,60 марок. В дальнейшем намечается ежемесячный выход. (Обозначение в РЖ — Nukleonik). Д. Т.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редактор *А. Б. Нейдинг*

63374 К. **Международный конгресс по основным физическим константам. XLII национальный конгресс физиков. Турин, 6—11 сентября 1956 г. Заседание, посвященное столетию со дня смерти Амедео Авогадро** (Congresso internazionale sulle costanti fondamentali della fisica. XLII congresso nazionale di fisica. Torino, 6—11 settembre 1956. Onoranze ad Amedeo Avogadro di Quaregna nel 1° centenario della sua morte. Rendiconti. (Nuovo cimento, 6, Suppl. № 1). Bologna, Nicola Zanichelli, 1957, 466 p., ill.) (итал.)

63375 К. **Физическая и коллоидная химия [Учебник для средн. спец. учебн. заведений пищ. пром-сти].** Изд. 2-е, перераб. и доп. Кульман А. Г. М., Пищепромиздат, 1957, 414 стр., илл., 10 р. 30 к.

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ СУБАТОМНОГО СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВА

Редактор *Г. А. Соколик*

63376. **Управляемая термоядерная реакция. Бишоп** (Controlled fusion. Bishop Amasa S.), Nucleonics, 1957, 15, № 9, 128—130 (англ.)

Обзор развития основных идей осуществления управляемой термоядерной р-ции. Е. Франкевич

63377. **О распаде Sn^{113} и Te^{121}. Бхатки, Гупта, Джха, Мадан** (On the decay of ^{113}Sn and ^{121}Te. Bhatki K. S., Gupta R. K., Jha S., Madan B. K.), Nuovo cimento, 1957, 6, № 6, 1461—1468 (англ.)

В результате исследования излучений Sn^{113} с $T_{1/2}$ 130 дней методом совпадений и изучения источников Sn^{113}, полностью отделенного от дочернего изотопа In^{113}, установлено существование уровня ядра In^{113} с E 650 *кэв*, который высвечивается с испусканием каскадного γ-излучения с E 258 и 392 *кэв*. $T_{1/2}$ возбужденного изомерного состояния с E 392 *кэв* найдено равным 1,7 час. Ядро In^{113} образуется в возбужденном состоянии 650 *кэв* при распаде Sn^{113} путем электронного захвата в 3,5% случаев распада. Энергия распада Sn^{113}, ведущего на уровень 650 *кэв*, равна согласно расчету 36 *кэв*. При изучении распада Te^{112m} и Te^{112} наблюдены γ-линии с E 70 и 1130 *кэв*. Приведена схема распада Sn^{113}. Резюме авторов

63378. **α — γ-Угловая корреляция в Pu^{239}. Пти** (Corrélation angulaire α — γ dans le ^{239}Pu. Petit Georges-Yves), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 22, 1916—1918 (франц.)

Измерена угловая корреляция α-частиц Pu^{239} и γ-квантов с E 51 *кэв*, испускаемых при переходе с возбужденного уровня U^{235} на его метастабильный уровень. Теоретич. функция корреляции хорошо согласуется с эксперим. функцией, если принять, что спин основного состояния Pu^{239} равен 1/2, спин промежуточного состояния U^{235} равен 5/2, а спин его метастабильного равен 1/2. И. Лемберг

63379. **Распад Sm^{153}. Джоши, Суббарао, Тхосар** (Decay of samarium-153. Joshi M. C., Subbarao B. N., Thosar B. V.), Proc. Indian Acad. Sci., 1957, A45, № 6, 390—401 (англ.)

С помощью β-спектрометра проведено исследование β-спектра, спектра электронов конверсии и спектра фотоэлектронов Sm^{153} с $T_{1/2}$ 47 час. Определялись относительные интенсивности трех β-групп. Определен коэф. K конверсии перехода 102 и 70 *кэв*. Предполагается, что переход с E 102 *кэв* является смесью переходов $E1 + M2$ с преобладанием $E1$. Обнаружен слабый γ-переход с E 83 *кэв*, который интерпретирован как переход с первого ротационного уровня в основное состояние Eu^{153}. Приводится схема распада Sm^{153}. Резюме авторов

63380. **Электрические монопольные переходы у ядер с нечетным атомным весом. Пекер Л. К., Слив Л. А.,** Ж. эксперим. и теор. физ., 1957, 32, № 3, 621—622

Предположив на основании опытных значений коэф. внутренней конверсии, что γ-переход с E 191 *кэв* в Au^{197} совершается между уровнями со спином $^1/_2+$, авторы, воспользовавшись теоретич. оценкой для вероятности γ-излучения, вычислили значение вероятности $E0$-перехода. И. Лемберг

63381. **Распад Os^{185}. Джонс, Набло, Кинг** (The decay of Os^{185}. Johns M. W., Nablo S. V., King W. J.), Canad. J. Phys., 1957, 35, № 10, 1159—117[illegible] (англ.)

При исследовании распада Os^{185} с помощью магнитного β-спектрометра, люминесцентных счетчиков и схем совпадений обнаружены следующие излучения (приведены энергии в *Мэв*, интенсивности и мультипольности), согласующиеся со следующими спинами, четностями и энергиями уровней: Re^{185} 0 (5/2+), 0,12[illegible] (7/2+), 0,6458 (1/2+), 0,7176 (3/2+), 0,872 (3/2+) и 0,879 (3,2+) *Мэв*. $T_{1/2}$ Os^{185} найден равным 93,6± ±0,5 дня. Резюме авторов

63382. **Исследование времени жизни нижних уровней ядер, возбуждаемых при электронном захвате. Берлович Э. Е., Гвотовский К. М., Бонич М. П., Бреслав В. И., Преображенский Б. К.,** Изв. АН СССР. Сер. физ., 1957, 21, № 12, 1643—1652

Доклад на 7-м Всесоюзном совещании по ядерной спектроскопии (январь 1957 г.). Методом задержанных совпадений рентгеновских квантов и конверсионных электронов, а также рентгеновских и γ-квантов исследовались времена жизни нижних возбужденных уровней ядер. $T_{1/2}$ Er^{167} из состояния 264 *кэв* найден равным $(2{,}0\pm0{,}5)\cdot10^{-9}$ сек. При переходе $Gd^{145}\rightarrow Eu^{145}$ возбужденное ядро Eu^{145} испускает последовательно 2 γ-кванта с примерно одинаковой E 115 (*кэв*). $T_{1/2}$ возбужденного уровня Eu^{145} оказалось равным $\tau = (5{,}0 + 1{,}5)\cdot10^{-10}$ сек. Для случая распада $Eu^{147}\rightarrow Sm^{147}$ измерения дали для времени жизни первого возбужденного уровня Sm^{147} (121 *кэв*) величину $\tau\leqslant2\cdot10^{-10}$ сек. При распаде $Ir^{190}\rightarrow Os^{190}$ проявляется система ротационных уровней Os^{190}. $T_{1/2}$ нижнего из них найден равным $(5{,}0 \pm 2{,}1)\cdot10^{-9}$ сек. В случае ядра Os^{90} определен квадрупольный момент ядра $Q_0 = (4{,}2 \pm 0{,}9)\cdot10^{-24}$ *см²*. Ю. Хольнов

См. также: Элементарные частицы, атомное ядро 63406, 63407. Радиоактивные изотопы 63624—6363[illegible], 63639

АТОМ

Редактор *Н. М. Яшин*

63383. **Выражение для некоторых коэффициентов Вигнера. Стоун** (Expressions for certain Wigner coefficients. Stone A. P.), Proc. Phys. Soc., 1957, A70, № 12, 908—909 (англ.)

Для коэф. Вигнера (обычно называемых коэф. Клебша — Гордана $\langle j_1 j_2 m_1 m_2 \mid j_1 j_2 jm\rangle$) $C^{j+1/2\ j\ l+1/2}_{m+1/2\ m\ 2m+1/2}$; $C^{j+1/2\ j\ l+1/2}_{m-1/2\ m\ 2m-1/2}$; $C^{j+1\ j\ l}_{m+1\ m\ 2m+1}$; $C^{j+1\ j\ e}_{m\ m\ 2m}$; $C^{j+1\ j\ e}_{m-1\ m\ 2m-1}$ (в обозначениях автора) с помощью известной ф-лы Рака для суммирования трех коэф. получены простые алгебраич. ф-лы, которые не содержат суммирования по промежуточному индексу, как это имеет место в общем определении коэф. Вигнера. Д. Гречухин

63384. **Изучение корреляции между электронами. Одьо** (Étude des corrélations entre les positions des électrons. III—IV. Odiot Simone), Cahiers phys., 1957, № 84-85, 304—341 (франц.)

Продолжение опубликованной ранее работы (РЖХим, 1958, 31369) об изучении корреляции между электронами в изолированных атомах. Проведено разделение электронных оболочек He (функции Хиллерааса и Слейтера) и Ni (однодетерминантная функция) на клетки. Показано, что в общем случае, когда нельзя ограничиваться одноэлектронным приближением,

электронные оболочки соответствуют частям пространства, заключенным между концентрич. сферами, проходящими через последовательные минимумы радиальной функции распределения электронной плотности. Каждая заполненная оболочка содержит приблизительно $2n^2$ электронов (n — номер оболочки).
Е. Никитин

63385. **Изменение атомной волновой функции с атомным номером. Хартри** (Variation of atomic wave functions with atomic number. Hartree D. R.), Revs Mod. Phys., 1958, **30**, № 1, 63—68 (англ.)

На основании имеющихся расчетов волновых функций по методу самосогласованного поля Фока автор делает попытку определить поведение волновой функции и экранировочного параметра с возрастанием атомного номера N. Для этой цели рассматривается разложение волновых функций по степеням $1/N$ при больших N. В качестве параметра длины R автор выбирает $\bar{r}$, подчеркивая, что выбор характерной длины связан с рассматриваемыми свойствами атома. Анализ показывает, что если построить параметр экранирования σ и „приведенную" волновую функцию $P^*(nl,s) = R^{1/2}P(nl,s), s = r/R$ как функции $\bar{r}$, то полученные кривые близки к прямой линии. Это обстоятельство дает возможность интерполировать σ и $P(s)$ для атомов с большими N. Автор, в частности, делает вывод, что для некоторых конфигураций метод вычисления σ как суммы вкладов различных nl-групп совершенно неприменим.
А. Зимин

63386. **Об уравнении Томаса — Ферми для высоких температур. Эрма** (Zur Thomas-Fermischen Gleichung bei hohen Temperaturen. Erma Victor A.), Ann. Physik, 1957, **20**, № 7—8, 345—348 (нем.)

Решение ур-ния Томаса — Ферми для высоких т-р получено в виде ряда по целым и полуцелым степеням параметра $s = r/c$ (c — зависящая от т-ры постоянная). Погрешность полученного выражения при $s = 0{,}01$ составляет 10^{-5}.
Л. Вайнштейн

63387. **О зависимости орбитального момента электронов атома от давления. Гомбаш** (Über die Druckabhängigkeit der Bahndrehimpulsverteilung der Elektronen im Atom. Gombas P.), Acta phys. Acad. sci. hung., 1957, **7**, № 3, 354—371 (нем.; рез. русск.)

Расчет зависимости орбитального момента кол-ва движения $l\hbar$ — электронов атома от давления P произведен при помощи статистич. модели Томаса — Ферми для атомов Ar, Xe и Ru. Расчет проделан для фиксированных значений радиуса атома X_0 равных (в ед. a_0) 8,59; 5,85; 2,8; 1,69; 1,19, что соответствует изменению внешнего давления от 0 до $6{,}94 \cdot 10^{19}$ *дн/см*². Результаты расчета для Ar, Xe и Ru приведены как в форме таблиц, так и в графич. форме зависимостей $\lg P(X_0)$ и $N_l(1/X_0)$. Отмечается, что при высоких давлениях ($P > 10^{14}$ *дн/см*²) состояния с меньшими значениями момента $l\hbar$ (l 0, 1, 2, 3) заполняются в меньшей степени, чем для свободного атома, и начинается заполнение состояний с $l = 6{,}7$.
Д. Гречухин

63388. **Возбужденные состояния H⁻. Грей, Притчард** (Excited states of H⁻. Gray B. F., Pritchard H. O.), J. Chem. Phys., 1958, **28**, № 3, 519—520 (англ.)

Методом итерации вычисляется энергия двухэлектронного атома, при этом правильная волновая функция ψ разлагается в ряд по ортонормированным функциям φ_k, так что $\psi^{(n+1)} = \sum_k \int \Phi_k V^{-1}(E - H_0)\Phi^{(n)} \varphi_k \, d\tau, V = r_{12}^{-1}$. В качестве «нулевого» приближения берется произведение неэкранированных водородоподобных функций. Ф-ла для энергии $E_i^{(n)} = E_i^{(0)} + \int \Phi_i^0 r_{12}^{-1} \psi_i^{(n)} \, d\tau \,/ \int \Phi_i^0 \psi_i^{(n)} d\tau$ дает конечные значения лишь при $n \leqslant 2$, причем $E_i^{(0)}$ и $E_i^{(1)}$ для термов типа $1sns$ хорошо согласуются с эксперим. значениями (в пределах 1% для He, Li⁺ и H⁻). Для рассмотренных примеров оказывается $E_i^{(0)} > E_i > E_i^{(1)}$. Вычислены также энергии возбуждения $2s^2\,(^1S)$, $2s2p\,(^1P)$ и $2s2p\,(^3P)$-состояний H⁻ и He, причем $E_i^{(1)}$ для ^3P-состояний хорошо согласуются с расчетами по методу Хюлероса (эксперим. значения отсутствуют).
А. Зимин

63389. **Теоретическое исследование некоторых возбужденных состояний гелиоподобных атомов. Канцеревичус, Нормантас** (Helio tipo atomų kai kurių sužadintų busenų teorinis nagrinėjimas. Kancerevičius A., Normantas E.), Уч. зап. Вильнюсск. ун-т. Сер. матем., физ. и хим. н., Mokslo darbai. Vilniaus univ. Matem., fiz. ir chem. mokslų ser., 1957, **7**, 83—92 (лит.; рез. русск.)

Для вычисления энергии состояний $1s2s$ и $1s3s$ гелиоподобных атомов используется двухконфигурационное приближение типа $1sns - 1s^2$, а также трехконфигурационное $1s2s - 1s^2 - 2p3p$ (для $1s2s$), что значительно улучшает согласие с эксперим. данными. Расхождение в случае синглетных термов порядка 10^{-2} ат. ед., причем трехконфигурационное приближение дает несколько лучшие результаты. В случае триплетного терма двухконфигурационное приближение улучшает результаты на 25—30%.
А. Зимин

63390. **Самосогласованное поле Фока в случае атома лития и двухкратного иона бора. Жукаускас, Мауза, Мартишюс** (Foko suderintinis laukas ličio ir du kartus jonizuoto boro atomų atveju. Žukauskas K., Mauza E., Martišius J.), Уч. зап. Вильнюсск. ун-т. Сер. матем., физ. и хим. н., Mokslo darbai. Vilniaus univ. Matem., fiz. ir chem. mokslų ser., 1957, **7**, 45—54 (лит.; рез. русск.)

Решены ур-ния самосогласованного поля Фока для конфигурации $1s^2nl$ для Li и B²⁺ при различных степенях возбуждения валентного электрона и определены полные энергии и энергии ионизации. Как показывают расчеты, эти величины достаточно хорошо описываются многоконфигурационным приближением (с точностью $(5-7) \cdot 10^{-3}$ ат. ед. для Li и $(1-1{,}6) \cdot 10^{-2}$ для B²⁺).
А. Зимин

63391. **К вопросу об уточнении расчета основной конфигурации атомов типа гелия. Канцеревичус** (Helio tipo atomų pagrindinės busenos skaičiavimo patikslinimo klausimu. Kancerevičius A.), Уч. зап. Вильнюсск. ун-т. Сер. матем., физ. и хим. н., Mokslo darbai. Vilniaus univ. Matem., fiz. ir chem. mokslų ser., 1957, **7**, 93—104 (лит.; рез. русск.)

Рассматривается вопрос об учете конфигурации $1s2s$ в многоконфигурационном приближении типа $1s^2 - 1s2s - \Sigma_{nl} nl^2$. Расчеты на конкретных примерах показывают, что результаты зависят от того, в каком приближении вычисляются одноэлектронные волновые функции основной конфигурации. Учет конфигурации $1s2s$ в многоконфигурационном приближении для гелиоподобных атомов улучшает теоретич. значение энергии примерно на 0,01 ат. ед. Рассматривается также вопрос о сходимости многоконфигурационного приближения.
А. Зимин

63392. **Численный расчет волновых функций и энергий 1^1S- и 2^3S-состояний гелия. Тыцко, Томас, Кинг** (Numerical calculation of the wave functions and energies of the 1^1S and 2^3S states of helium. Tycko D. H., Thomas L. H., King K. M.), Phys. Rev., 1958, **109**, № 2, 369—374 (англ.)

На примере синглетного и триплетного состояний He исследуется применение итерационного метода для расчета волновых функций и энергии. Волновая функция представляется в виде линейной комбинации произведений водородоподобных функций, а коэф. вычисляются по итерационной ф-ле: $C_n = A^{-1}BC_{n-1}$.

Здесь A и B — операторы, получаемые путем преобразования масштабов из операторов кинетич. и потенциальной энергии. Используются 2 приближенных варианта метода точных итераций. В первом (аналитическом) варианте используется дискретное представление операторов и волновой функции по конечному числу водородоподобных базисных функций. При использовании 20 членов линейной комбинации функции и 100 итераций для каждого коэф. для энергии ^1S-состояния получено значение —2,900938 ат. ед. В численном варианте используется непрерывное представление: импульсное для оператора A и координатное — для B. Искомая волновая функция содержала все возможные пары водородных функций с $n \leqslant 15$. Полученное значение энергии составляет —2,9034426 для состояния ^1S и —2,1748229 для ^3S. Вычислено также сверхтонкое расщепление триплетного состояния, которое согласуется с эксперим. данными с точностью до 1%. Показано, что использование водородоподобных функций с $l \geqslant 8$ практически не сказывается на величине энергии. Расчеты выполнены на электронных счетных машинах. Л. Вайнштейн

63393. **Дублетное расщепление термов атомов типа лития.** **Мартишюс, Жукаускас** (Dubletinis ličio tipo atomų termų suskilimas. Martišius J., Žukauskas K.), Уч. зап. Вильнюсск. ун-т. Сер. матем., физ. и хим. н., Mokslo darbai. Vilniaus univ. Matem. fiz. chem. mokslų ser., 1957, **7**, 37—43 (лит.; рез. русск.)

Вычислено дублетное расщепление термов конфигураций $1s^2nl$ ($nl = 2p - 5p$, $3d - 5d$) атомов Li, Be^+, B^{2+} при помощи одноэлектронных волновых функций самосогласованного поля Фока. С ростом возбуждения валентного электрона согласие расчетов с эксперим. данными улучшается, что связано с уменьшением роли спинового обменного взаимодействия. А. Зимин

63394. **Сверхтонкая структура легких атомов с валентными s и p электронами.** **Аузин Л. А., Зак И. М., Клинго В. В., Шугуров В. К.**, Уч. зап. Вильнюсск. ун-т. Сер. матем., физ. и хим. н., Mokslo darbai. Vilniaus univ. Matem., fiz. ir chem. mokslų ser., 1957, 7, 73—81

Вычислены матричные элементы для сверхтонкой структуры, относящиеся к конфигурациям ss^1, sp, pp^1, p^2, p^3, sp^3 легких элементов (He, Li^+, H^-, Be, Be^{2+}, B^+, B^{3+}, C, C^{2+}, N, N^{3+}, O^+, O^{2+}, F^{2+}, Ne^{3+}), причем использованы одноэлектронные функции Фока и Хартри (для более сложных конфигураций). Приведены численные результаты для конфигурации $1s2s^3S_1$ He^3 для различного вида одноэлектронных функций. А. Зимин

63395. **Преобразование света атомом.** **Апанасевич П. А.**, Тр. Ин-та физ. и матем. АН БССР, 1957, вып. 2, 55—84

Указывается, что решение задачи флуоресценции атома с учетом затухания, полученное Вайскопфом и Вигнером, не является удовлетворительным для целей анализа эксперимента, поскольку в решении не были приняты во внимание реальные условия опыта (стационарный режим незамкнутой системы). В данной работе ищется решение нерелятивистского ур-ния Шредингера системы атом — поле при условиях, отвечающих реальной постановке опыта: в падающем потоке фотонов числа заполнений заданы как известные функции времени, определяемые конкретными условиями опыта. Соответственно новой постановке задачи при решении находятся следующие величины: 1) число фотонов, преобразованных в двухквантовом процессе в единицу времени, 2) число фотонов, преобразованных в единицу времени в трехквантовом процессе, 3) распределение атомов по уровню в установившемся процессе преобразования света и 4) спектр послесвечения атома. До конца решена модельная задача в предположении, что атом имеет только 3 энергетич. уровня. В этом случае оказывается возможным получить определенные выводы относительно спектра преобразованных квантов при заданной форме спектра падающего пучка фотонов. Произведено также сравнение спектра свечения атома в стационарном режиме со спектром послесвечения. Отмечается, что решение задачи в подобной постановке может служить обоснованием метода Эйнштейна, применяемого при рассмотрении вопросов люминесценции. Д. Гречухин

63396. **Поперечное свечение ионизации при столкновениях атомов аргона вблизи порога.** **Розен** (Ionization cross section of argon-argon collisions near threshold. Rosen Philip), Phys. Rev., 1958, **109**, № 2, 351—355 (англ.)

С помощью предложенного автором полуклассич. метода вычисляется сечение ионизации атомов Ar при столкновениях с такими же неподвижными атомами. Подробно изложено вычисление матричного элемента потенциала взаимодействия в функции от расстояния между атомами. При этом учитывается только внешняя электронная оболочка и используются слейтеровские одноэлектронные волновые функции. Все интегралы пересечения полагаются равными нулю. Расчет проводится отдельно для удаления из атома s- и p-электрона. В соответствии с обычной постановкой эксперимента учитывается ионизация лишь атомов пучка. Полное сечение при энергии пучка 200, 300, 500 *эв* составляет соответственно 0,207, 0,696; 2,23 A^2, что находится в удовлетворительном согласии с эксперим. данными: 0,396; 0,588; 0,93 A^2. Л. Вайнштейн

63397. **Возмущение резонансной линии Hg 1849,57 A в парах чистой ртути.** **Робен, Робен** (Perturbations de la fréquence de résonance 1849,57 Å de Hg dans la vapeur de Hg pur. Robin Simone, Robin Stéphane), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 19, 2375—2378 (франц.)

Изучалось поглощение паров чистой Hg вблизи 1849,57 A. Измерения для разных давлений Hg, выполненные на фотографич. спектрофотометре, показали, что поглощение больше для длинноволнового крыла линии и центральная часть у линии 1849,57 A более симметрична, чем у линии 2536,52 A, а поглощение в одинаковых условиях значительно сильнее у линии 1849,57 A. Расчет позволяет связать коэф. поглощения с потенциалом межмолекулярных сил, влияющих на искажение двух уровней, между которыми происходит переход. Результаты измерений согласуются с потенциалом сил взаимодействия c/r^6, причем c для 1849,57 A больше ($\sim 10^{-29}$), чем для 2536,52 A. В. Антоненко

63398. **Спектральные контуры и причины уширения некоторых монохроматических линий криптона 86.** **Терьен, Амон, Масуи** (Profil spectral et causes d'élargissement de quelques radiations hautement monochromatiques du krypton 86. Terrien Jean, Hamon Jean, Masui Toshiro), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 11, 960—963 (франц.)

Исследовано излучение разрядной трубки с накаленным катодом, наполненной Kr^{86} до давл. 0,03 *мм* рт. ст. Трубка погружалась в жидкий азот при т-ре 63° K. Изучались наиболее узкие и наименее подверженные влиянию реабсорбции линии 6056 и 5649 A. Контуры этих линий, полученные при помощи интерферометра Фабри — Перо, симметричны в пределах точности измерений. Контур линий совпадает с допплеровским, за исключением небольшого расхождения в крыльях. Измеренная полуширина линии 6056 A равна 0,0133 $см^{-1}$. Изменение длины волны вследствие межатомного эффекта Штарка при изменении плот-

ности разрядного тока от 0,4 до 15,5 *ма/мм*^{2} равно $7\cdot10^{-9}\pm3\cdot10^{-9}$, почти на пределе точности измерений. Авторы считают, что линия Kr^{86} 6056 А превосходит по всем свойствам как зеленую линию Hg^{198}, так и красную линию Cd^{114} в качестве интернационального прототипа метра. Последние предлагаются в качестве вторичных стандартов. Длина волны линии 6056 А Kr^{86}, измеренная по отношению к эталонной красной линии Cd и пересчитанная по ф-ле Эдлена к вакууму, равна 6057, $8021\cdot10^{-10}\pm0{,}0001\cdot10^{-10}$ *м*. При этом полученная ошибка частично обусловливается недостаточной воспроизводимостью эталонного излучения. Ю. Донцов

63399. **Смещение резонансной линии ртути 1850 А примесями H_2, N_2, Ar и Xe. Робен, Робен** (Perturbation de la raie de résonance 1850 A du mercure par H_2, N_2, A et Xe comprimés. Robin Simone, Robin Stéphane), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 13, 1056—1060 (франц.)

Измерены кривые зависимости смещения $\Delta\nu$ и полуширины γ линии Hg 1850 A от относительной плотности α постороннего газа. Для примесей N_2 и Ar кривые γ линий 1850 и 2537 A сходны, но значения $\Delta\nu$ и γ больше для первой. При больших α измерения невозможны из-за появления большой полосы со стороны коротких волн. Для линии 1850 A, так же как и для 2537 A наблюдалось быстрое увеличение поглощения с ростом плотности Xe и обращение знака смещения для этих линий в случае H_2. Оптич. диаметр молекул, определенный по кривой для линии 1850 A, по величине больше, чем по кривой для линии 2537, что свидетельствует о большом возмущении уровня $^1P_1$ по сравнению с уровнем $^3P_1$. В. Антоненко

63400. **Сравнительные исследования изменений интенсивности спектральной линии Fe II. 2253,12 A при возбуждении в атмосфере воздуха и аргона. Беседеш, Шёнтаг** (Vergleichende Untersuchung über die Schwankungen der Intensität der Spektrallinie Fe II 2253,12 A bei Anregung in den Entladungsgasen Luft und Argon. Beszedes S. G., Schöntag A.), Z. wiss. Photogr., 1957, **52**, № 4—6, 78—86 (нем.)

Интенсивность линии Fe II 2253,12 A, возбужденной искровым разрядом от генератора Фейснера, регистрировалась при помощи фотоэлектрич. устройства. Разряд развивался между электродами из х. ч. железа. Обнаружено, что при замене воздуха на Ar интенсивность линии возрастает в 2,9 раза. Средняя относительная величина флуктуации интенсивности для воздуха составляет ±0,8%, для аргона ±0,2%. Средняя частота флуктуаций в воздухе 33 $сек^{-1}$ в Ar 22 $сек^{-1}$. Увеличение флуктуации интенсивности в воздухе объясняется процессами окисления поверхности электрода при горении разряда. А. Столов

63401. **Экспериментальное изучение сдвига Лемба — Резерфорда для уровня атома водорода с $n=2$. Пебе-Перула** (Étude expérimentale de l'effet Lamb-Retherford du niveau n = 2 de l'atome d'hydrogène. Pebay Peyroula J. C.), Cahiers phys., 1956, № 66, 6—16 (франц.)

Обзор.

63402. **Оптическая ориентация атомов в насыщенных парах цезия. Скалинский** (Orientation optique des atomes dans la vapeur saturante de caesium. Skalinsky Tadeusz), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 22, 1908—1911 (франц.)

Наличие оптич. ориентации в насыщ. парах Cr с примесью водорода наблюдалось ранее (РЖХим, 1958, 16742). Подобным методом проведено изучение спектра резонансов основного состояния C_s с заменой H_2 на Xe при давл. 0,16 *мм* рт. ст., что позволило значительно поднять степень ориентации и получить полный спектр простых, двойных и тройных резонансов при возбуждении σ^+ и σ^- для нескольких амплитуд H_1 поля частоты 27, 179 *Мгц*. Подобрана оптимальная т-ра стенок трубки, равная 13°. С ростом давления Xe до 0,235 *мм* рт. ст. сигналы магнитного резонанса возрастают, причем оптимальное давление не было достигнуто. Замеченное увеличение полуширины простых линий до 30 *кгц* не может быть объяснено неоднородностью постоянного магнитного поля H_0, дающей полуширину двойных резонансов порядка 7,5 *кгц*. В. Антоненко

63403. **О магнитном резонансе атомных уровней ртути, возбужденных электронной бомбардировкой. Пебе-Перула, Броссель, Кастлер** (Sur la résonance magnétique des niveaux atomiques du mercure excités par bombardement électronique. Pebay-Peyroula Jean-Claude, Brossel Jean, Kastler Alfred), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 8, 840—842 (франц.)

Методом, примененным ранее (РЖХим, 1958, 16739), изучался магнитный резонанс атомных уровней, возбужденных электронами с энергией 12 *эв*, особенно трудной для интерпретации результатов. Для исключения паразитных явлений изменена геометрия пучка электронов и применена частота 140 *Мгц*. В магнитных полях, соответствующих множителям Ланде $g=1$ и $g=2$, наблюдались сильные резонансы с высокой степенью поляризации. Для переходов $6^3D_3 - 6^3P_2$, $6^3D_2 - 6^3P_2$, $6^3D_1 - 6^3P_2$ полученные значения g отличаются от теоретических. Для резонансов на уровне 6^3F_4 значения множителей Ланде согласуются с теорией. Из ширины резонанса получено значение времени жизни уровня F_4, которое равно $\sim2\cdot10^{-7}$ сек. Для каждого из переходов $7^3S_1 - 6^3P_2$, $7^3S_1 - 6^3P_1$ и $7^3S_1 - 6^3P_0$ обнаружен один резонанс с $g = 1{,}425 \pm 0{,}003$, который не может быть приписан уровню 7^3S_1 ($g=2$). Каскадные эффекты значительно уменьшают степень поляризации линий, напр. $7^3S_1 - 6^3P_2$ полностью деполяризуется. В. Антоненко

63404. **Измерения «продолжительности когерентности» для Hg^{199} и Hg^{201} с помощью магнитного резонанса. Бутрон, Барра, Броссель** (Mesure par la résonance magnétique, de «durées de cohérence» sur les isotopes ^{199}Hg et ^{201}Hg. Boutron Françoise, Barrat Jean-Pierre, Brossell Jean), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 25, 2250—2253 (франц.)

Ранее проведенные (Brossel Jean. Thèse, Paris, 1951; Ann. Phys., 1952, 7, 622) измерения «продолжительности когерентности» на уровне 6^3P_1 четных изотопов Hg распространены на изотопы Hg^{199} и Hg^{201}. Подтверждено, что продолжительность когерентности обусловлена многократной диффузией линии 2537 A на парах Hg, происходящей для каждого изотопа независимо, и растет с увеличением плотности паров. Точность измерений для малых конц-ий 2%, для более сильных 5% (сигнал уменьшается из-за деполяризации при многократной диффузии). Дана поправка к ф-ле Майорана — Брosселя для формы резонансной линии, учитывающая явление многократной диффузии. В. Антоненко

63405. **Изучение *L*-спектров палладия. Боннелль, Манд** (Étude des spectres *L* du palladium. Bonnelle Christiane, Mande Chintamani), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 25, 2253—2256 (франц.)

L-спектры Pd изучались методом измерения поглощения тонкими экранами с помощью вакуумного спектрографа с кристаллом кварца. У полосы $L\beta_2$ обнаружены вторичные максимумы со стороны высоких энергий, для ее ширины получено значение $4{,}1 \pm 0{,}1$ *эв* без аппаратурных поправок. Степень асимметрии $L\beta_2$ равна 1,25. Ширина глубокого уровня L_{III} оценена в 1,5 *эв*. В. Антоненко

63406. Ядерные спины и магнитные дипольные моменты 50-дневного $In^{114}m$ и 54-минутного $In^{116}m$. Гудман, Уэкслер (Nuclear spins and magnetic dipole moments of 50-day In^{114m} and 54-min In^{116m}. Goodman L. S., Wexler S.), Phys. Rev., 1957, **108**, № 6, 1524—1526 (англ.)

Методом магнитного резонанса в атомных пучках измерены спины и моменты ядер In^{114m} и In^{116m}. Спины обоих ядер равны 5. Магнитные моменты ядер In^{114m} и In^{116m} найдены равными соответственно $4{,}7 \pm 0{,}1$ и $4{,}4 \pm 0{,}1\ \mu_{(яд)}$. Оба момента положительны.

Резюме авторов

63407. Спин $Tl^{197,\ 198\ m,\ 199\ и\ 204}$ и сверхтонкая структура спектра Tl^{204}. Бринк, Хабс, Ниренберг, Вустер (Spins of thallium-197, -198*m*, -199, and -204, and the hyperfine-structure splitting of thallium-204. Brink G. O., Hubbs J. C., Nierenberg W. A., Worcester J. L.), Phys. Rev., 1957, **107**, 189—195 (англ.)

Методом магнитного резонанса атомных пучков определены ядерные спины изотопов Tl в состоянии $^2P_{1/2}$: $I\,(Tl^{197}) = 1/2$, $I\,(Tl^{198\ m}) = 7$, $I\,(Tl^{199}) = 1/2$ и $I\,(Tl^{204}) = 2$. Для Tl^{204} расщепление компонент сверхтонкой структуры равно 732 ± 5 *Мгц*, что соответствует магнитному моменту $|0{,}0894| \pm 0{,}002\ \mu_{(яд.)}$. Знак момента установить не удалось.

Н. Померанцев

См. также: Расчет многоэлектронных систем 63508. Изотопия 63625. Периодич. системы 63574. О движении атомов в квази-кристаллич. аргоне 63614

МОЛЕКУЛА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Редакторы *Д. А. Бочвар, А. А. Мальцев*

63408. Некоторые двухцентровые интегралы перекрывания, включающие атомные функции с главным квантовым числом 4. Лейфер, Коттон, Лето (Some two-center overlap integrals with AO's of principal quantum number four. Leifer L., Cotton F. A., Leto J. R.), J. Chem. Phys., 1958, **28**, № 2, 364—365 (англ.)

При вычислении интегралов перекрывания приходится оценивать интеграл $A_k(p) = \int_1^\infty \xi^k e^{-p\xi}\, d\xi$, который в рассматриваемом случае содержит неинтегрируемую экспоненту. С этой целью $A_k(p)$ представляется в виде $A_k(p) = \int_0^\infty \xi^k e^{-p\xi}\, d\xi - \int_0^1 \xi^k e^{-p\xi}\, d\xi = 1 / p^{k+1}\, \Gamma(k+1) - \sum_{\nu=0}^{\infty} (-1)^\nu p^\nu / [\nu!\,(\nu + k + 1)]$, где $\Gamma(k+1)]$ — гамма-функция. Указанный прием иллюстрируется на примере вычисления интеграла перекрывания $S\,(2s,\ 4s)$.

И. Станкевич

63409. О вычислении некоторых многоцентровых молекулярных интегралов. Ричардсон (On the computation of certain multicentered molecular integrals. Richardson James W.), J. Chem. Phys., 1958, **28**, № 2, 362—363 (англ.)

Рассматриваются двухэлектронные интегралы, включающие произведения атомных орбиталей $\chi_a\,(1)\,\chi_b(1)$, центрированных относительно центров *a* и *b* соответственно; при этом предполагается, что орбитальный экспонент χ_a в несколько раз больше (меньше) орбитального экспонента χ_b. Атомная орбиталь $\chi_b\,(\chi_a)$ разлагается в ряд Тейлора относительно центра $a(b)$. Это упрощает вычисления. Предложение иллюстрируется на примере вычисления двухцентрового обменного интеграла $[1s_a\chi_b\,|\,\chi'_a\chi'_b] \equiv \iint 1s_a(1)\,\chi_b\,(1)\,1/r_{12}\,\chi'_a(2)\,\chi'_b(2)\ dV_1,\ dV_2$, где χ_b — атомная орбиталь с главным квантовым числом 2, χ'_a и χ'_b — любые атомные орбиты. В ряд Тейлора относительно центра *a* разлагается χ_b. Вычисления, проведенные при пренебрежении членами 3-го порядка, дают значения для этого интеграла при χ_b, равной $2s$, $2p\pi$ и $2p\sigma$ для Li_2, N_2, F_2, отличающиеся не более чем на 2% от значения интеграла, вычисленного точно.

И. Станкевич

63410. Условие суммирования и матрица плотности в квантовой теории. Чергуин (Summation convention and the density matrix in quantum theory. Chirgwin B. H.), Phys. Rev., 1957, **107**, № 4, 1013—1025 (англ.)

Развивается математич. формализм квантовомеханич. описания многоэлектронной системы с помощью операторов проектирования (в общем случае неортогонального базиса). Оператор проектирования, соответствующий некоторому состоянию системы *N* электронов, есть соответствующий оператор плотности и представляется тензором *N*-го порядка. Посредством свертывания индексов последнего строятся операторы плотности низших порядков, представляющие одноэлектронные, двухэлектронные и т. д. свойства многоэлектронной системы. Даются ф-лы свертывания, поясняющие происхождение двухэлектронных операторов кулоновского и обменного взаимодействия. Выводятся и исследуются символич. ур-ния движения для операторов плотности как *N*-го, так и низших порядков. Показывается, что в одноконфигурационном приближении из свойств матрицы плотности 1-го порядка (т. е. матрицы зарядов и порядков связей) как матрицы оператора проектирования вытекает ряд соотношений, ограничивающих число ее независимых элементов. В приближении ЛКАО-МО для π-электронов молекулы бутадиена эти соотношения (после учета симметрии молекулы) сокращают число независимых элементов матрицы зарядов и порядков связей от 6 до 2. Результаты работы находятся в тесном соответствии с результатами Лёвдина (РЖХим, 1956, 18456, 21651).

Т. Ребане

63411. Репульсивный потенциал свободных состояний. Антончик (Repulsní potenciál neobsazených stavů. Antončík Emil), Českosl. časop. fys., 1957, **7**, № 1, 105—106 (чешск.)

На примере некоторых возбужденных состояний атома водорода показано, что метод репульсивного потенциала Гельмана (Hellmann H., Acta phys.-chim. USSR, 1935, **1**, 913) с удовлетворительной точностью воспроизводит значение энергии и волновые функции. П. Д.

63412. Вычисление энергий атомных валентных состояний. Компаньон, Эллисон (Calculation of atomic valence state energies. Companion Audrey L., Ellison Frank O.), J. Chem. Phys., 1958, **28**, № 1, 1—8 (англ.)

Развивается теория расчета энергии «валентных состояний» изолированных атомов и энергии атомов в молекуле в приближении полного спаривания электронов. Функции атомных состояний представляются в виде линейных комбинаций детерминантов, составленных из атомных *s*- и *p*-орбит. Для определения коэф. в этих линейных комбинациях приводятся таблицы, которые составлены для всех конфигураций $s^n p^m$, кроме тех, для которых линейная комбинация сводится только к одному слагаемому. Для двухатомной молекулы приводится ф-ла энергии атомов в молекуле при равновесном расположения ядер. Развитая теория применяется к CH и CH_2.

И. Станкевич

63413. Новый путь к вычислению степени полярности химической связи. Лакатош (Ein neuer Weg zur Berechnung des Polaritätsgrades der chemischen Bindung. Lakatos B.), Z. Elektrochem., 1957, **61**, № 8, 944—949 (нем.)

Для колич. определения степени полярности хим. связи по Фаянсу (p) введено понятие эффективной силы поля атомов (соответственно ионов) $F^* = Z^*e / r^2$. Эффективный заряд ядра Z^* вычисляется по Лисицыну и Кольраушу (Lisitzin E., Soc. Sci fenn. Comment. phys-math. 1938, 10 (4), 1; Kohlrausch K. W. F., Acta physica Austriaca, 1949, 3, 452). Радиус r выражается ф-лой $r = a_H (n^*)^2 / z^*$. В состоянии равновесия значения F^* анионной и катионной компонент равны $Z^*_{A+\delta} / r^2_{A+\delta} = Z^*_{B-\delta} / r^2_{B-\delta}$ (парциальный заряд $\delta = p \cdot \delta_{\text{макс}}$). Доказано, что F^* и p связаны соотношением $F^* = a \cdot e^{bp}$. Отсюда $\ln F^* = bp + \ln a$. В качестве решения получается значение p, соответствующее точке пересечения прямых $\ln F^* = f(p)$ для катионной и анионной компонент. Для молекул типа $(A^{+p\cdot\delta\,\text{макс}})_i (B^{-p\cdot\delta\,\text{макс}})_j\, p = (\ln a_B - \ln a_A) / (b_{A+\delta} - b_{B-\delta})$. Из резюме автора

63414. **Учет корреляции электронов в квантовой химии. Артман** (Berücksichtigung der Elektronen-Korrelation in der Quantenchemie. Artmann Kurt), Z. Phys., 1957, **149**, № 3, 299—310 (нем.)

Для расчета электронной структуры молекулы предлагается метод взаимодействия целых систем. В этом методе базисом для построения электронной волновой функции молекулы служат не одноэлектронные, а полные волновые функции отдельных атомов, входящих в состав молекулы. Так как последние учитывают внутриатомную корреляцию электронов, то такой выбор базисных функций значительно сокращает число членов в выражении математич. ожидания энергии молекулы (приводит к эффективному гамильтониану, содержащему меньшее число слагаемых). В случае молекул гидридов щел. металлов, напр., полный гамильтониан молекулы содержит $1 + 2{,}5\, n + 0{,}5\, n^2$ членов, а соответствующий эффективный гамильтониан — только $2\, n$ членов (n — число электронов в молекуле; для LiH $n = 4$, а в случае CsH $n = 56$). В эффективный гамильтониан входит только электростатич. взаимодействие различных атомов, среднее значение которого предлагается вычислить с помощью самосогласованных одноэлектронных атомных функций. Подробно разбирается случай молекулы LiH (гомеополярное и гетерополярное состояние); численные расчеты не произведены. Т. Ребане

63415. **Об использовании приближения Борна-Оппенгеймера в молекулярных задачах. Лир** (On the use of the Born-Oppenheimer approximation in molecular problems. Liehr Andrew D.), Ann. Phys. (USA), 1957, **1**, № 3, 221—232 (англ.)

Предлагается видоизменение метода Борна-Оппенгеймера, пригодное для случая, когда точное решение ур-ния Шредингера для электронов при фиксированных ядрах неизвестно. Получены видоизмененные ур-ния Борна-Оппенгеймера для отдельных членов в разложении полной волновой функции молекулы по степени параметра $(m/M)^{1/4}$, где m и M — масса электрона и некая средняя масса ядер. В заключение указывается, что видоизмененный метод Борна-Оппенгеймера (в отличие от обычного) дает хорошие результаты при расчетах матричных элементов электронных переходов, являющихся запрещенными при фиксированных ядрах, а также при исследовании стабильности конфигураций ядер в молекуле. Т. Ребане

63416. **Вычисление дисперсионных сил по модели Друде. III. Вклад членов четвертого порядка. Бэйд** (Drude-model calculation of dispersion forces. III. The fourth-order contribution. Bade W. L.), J. Chem. Phys., 1958, **28**, № 2, 282—284 (англ.)

Рассматривается дисперсионная энергия молекул в гранецент. куб. решетке (сообщения I, II, РЖХим, 1958, 42241) при помощи модели Друде. Вычисляется член 4-порядка $E^{(4)}$ в разложении энергии диполь-дипольного взаимодействия молекул по степеням величины $(\alpha / R_0)^3$, где α-поляризуемость молекулы, R_0 — расстояние между молекулами. $E^{(4)}$ для кристалла из N молекул отрицателен и имеет вид $E^{(4)} = -(98\, NV\alpha^4 / R_0^{12})$, $V = h\omega_0$, где ω_0 — невозмущенная частота каждого осциллятора в модели Друде. Наибольший вклад в $E^{(4)}$ дают члены, связанные с тройными взаимодействиями; парные взаимодействия дают вклад $\sim 6\%$, а четверные члены в значительной мере компенсируются из-за особой угловой зависимости. Сравниваются величины членов 2-го, 3-го и 4-порядков. Показывается, что $(E^{(3)}/E^{(2)}) = -1{,}96\,(\alpha / R_0^3)$; $(E^{(4)} / E^{(2)}) \approx 18\,(\alpha / R_0^3)^2$. Для типичных мол. кристаллов $(0 < \alpha / R_0^3 < 0{,}08)$ $E^{(4)} / E^{(2)}$ изменяется от 0 до 12%. Для молекул со сравнительно большим (α / R_0^3) (но $\leqslant 0{,}08$) $E^{(3)} / E^{(2)}$ и $E^{(4)} / E^{(2)}$ сравнимы по величине, но противоположны по знаку. В пространственной решетке знаки членов $E^{(2)}$ и $E^{(4)}$ отличны от знака $E^{(3)}$ в противоположность линейной решетке (сообщение II). Абс. значения $E^{(3)} / E^{(2)}$ и $E^{(4)} / E^{(2)}$ в пространственной решетке больше, чем в линейной, что обусловлено большим числом взаимодействующих троек и четверок молекул. Обсуждаются пределы применимости модели Друде. Э. Бютнер

63417. **Энергия взаимодействия двух возбужденных атомов водорода, находящихся в состоянии 2*s* или 2*p*. Линдер, Хершфелдер** (Energy of interaction between two excited hydrogen atoms in either 2*s* or 2*p* states. Linder Bruno, Hirschfelder Joseph O.), J. Chem. Phys., 1958, **28**, № 2, 197—207 (англ.)

По методу теории возмущений вычислены потенциальные кривые для всех возможных двадцати двух различных состояний системы, состоящей из двух возбужденных атомов водорода, находящихся в состояниях $2s$, $2p_x$, $2p_y$ или $2p_z$. Расчеты произведены для средних и больших межъядерных расстояний ($6a_0 \leqslant R \leqslant 24a_0$), где a_0 — радиус Бора. Приведены соответствующие графики и таблицы. Т. Ребане

63418. **Рассмотрение молекулы H_2 по методу объединенного атома. Гашпар** (United atom treatment of the H_2 molecule. Gáspár R.), Acta phys. Acad. sci. hung., 1957, **7**, № 4, 447—454 (англ.; рез. русск.)

Производится вариационный расчет основного электронного состояния молекулы водорода. Варьируемые функции строятся в виде суперпозиций различных конфигураций, составленных из водородоподобных функций объединенного атома. Энергия диссоциации, вычисленная с учетом девяти конфигураций, составляет 3,6 *эв*. Обсуждаются возможности учета корреляции электронов. Т. Ребане

63419. **Расстояние между электронами в молекуле водорода. Барнетт, Берс, Коулсон** (Electron-electron separation in molecular hydrogen. Barnett M. P., Birss F. W., Coulson C. A.), Molec. Phys., 1958, **1**, № 1, 44—47 (англ.; рез. франц., нем.)

Дана оценка среднего расстояния $\overline{r_{12}}$ и среднего обратного расстояния $\overline{1/r_{12}}$ между электронами в молекуле водорода при использовании следующих волновых функций: Гайтлера-Лондона, метода МО и ковалентно-ионной (КИ). Вычисления проведены для нескольких значений межъядерных расстояний (1,2; 1,4; 1,8; 2,0; 2,5 ат. ед.) как с учетом, так и без учета экранирования. В ряду волновых функций Гайтлера-Лондона, КИ и МО значение $\overline{r_{12}}$ монотонно убывает, а $\overline{1/r_{12}}$ монотонно возрастает. Поэтому волновая функция Гайтлера-Лондона учитывает корреляцию элек-

тронов лучше, а волновая функция МО хуже, чем КИ волновая функция. Введение параметра экранирования увеличивает r_{12} на 0,3 ат. ед. И. Станкевич

63420. Электронная структура простых двухатомных молекул с одинаковыми ядрами. II. Молекула лития. **Исигуро, Каяма, Котани, Мидзуно** (Electronic structure of simple homonuclear diatomic molecules. II. Lithium molecule. Ishiguro Eiichi, Kayama Kunihusa, Kotani Masao, Mizuno Yukio), I. Phys. Soc. Japan, 1957, **12**, № 12, 1355—1385 (англ.)

Методом ЛКАО МО с учетом взаимодействия конфигураций проведен расчет основного и трех возбужденных состояний $^3\Sigma_u^+$, $^1\Sigma_u^+$, $^1\pi_u$ молекулы Li_2 при расстояниях между ядрами 4,5, 5,0 и 5,5 ат. ед. Учитываются все электроны. Из атомных 1 *s*-, 2 *s*- и 2 *p*-функций слейтеровского типа строятся с учетом симметрии молекулы ортогонализованные МО (ОМО), а из последних — волновые функции молекулы. При построении электронных конфигураций предполагается, что ОМО, сконструированные из атомных 1 *s*-орбит, имеют более низкую энергию, чем все остальные ОМО. Для основного состояния $^1\Sigma_g^+$ рассматривается 8 электронных конфигураций. Исследуются 22 различных случая учета взаимодействия этих конфигураций, включающие в себя приближения Гайтлера-Лондона, самосогласованных МО и др. Метод Гайтлера-Лондона дает энергию более низкую, чем метод МО (разность составляет 0,36 *эв*). Аналогичные расчеты проводятся для низших возбужденных состояний молекулы Li_2. Используя найденные волновые функции, вычисляются глубины минимумов адиабатич. потенциальных кривых, вертикальные энергии возбуждения состояний в $^3\Sigma_u^+$, $^1\Sigma_u^+$ и $^1\pi_u$, мол. квадрупольный момент, градиент электрич. поля у каждого из ядер и силы осцилляторов электронных переходов. Для некоторых волновых функций проводится анализ распределения электронов по Малликену. Исследуется точность выполнения теоремы вириала при рассматриваемых функциях. Результаты приведены в виде таблиц и схем. Сообщ. I см. РЖХим, 1958, 42239. И. С.

63421. Взаимодействие колебаний ядер с движением электронов в молекулах галогенидов щелочных металлов. **Берри** (Interaction of vibrational and electronic motion in alkali halide molecules. Berry R. Stephen), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 6, 1288—1295 (англ.)

Потенциальные кривые основного $^1\Sigma_g$ и оптически возбужденных O+ состояний молекулы щел. галоида MX, построенные в адиабатич. приближении, состоят из отдельных участков, существенно отличающихся характером связи M—X. Переход от одного участка к другому происходит резко в окрестности точек пересечения R_x потенциальных кривых, соответствующих ионному M^+X^- и нейтр. состояниям молекулы. В окрестности точек пересечения сравнительно малые смещения ядер (порядка 0,1 A) должны вызывать быстрый перенос электрона между атомами M и X (или ионами X^- и M^+). Однако в случае достаточно больших R_x могут иметь место существенные нарушения адиабатичности: ядра могут настолько быстро проходить через точки пересечения потенциальных кривых, что за это время не может совершиться перенос электрона на расстояние R_x. В адиабатич. случае первое возбужденное состояние O+ имеет колебательные уровни (а молекула обладает полосатым спектром поглощения); в неадиабатич. случае колебательные уровни отсутствуют и молекула диссоциирует (с нарушением адиабатич. правила непересечения потенциальных кривых). Для получения колич. оценки отклонений от адиабатичности производится расчет матричных элементов оператора кинетич. энергии ядер, связывающих электронноколебательные волновые функции, построенные в адиабатич. приближении. Соответствующий численный расчет показывает, что нарушение адиабатичности в молекуле KJ гораздо больше, чем в молекуле NaJ. Этим объясняется различие спектров указанных молекул в соответствующих областях УФ. поглощения. Теория указывает на возможность существования полосатого спектра поглощения еще у двух щелочногалоидных молекул (LiJ и LiBr). Т. Ребане

63422. К зависимости между длиной связи и гибридизацией. Строение нитрида серы. **Линдквист** (On the relation between bond length and hydridization. The constitution of sulphur nitride. Lindqvist Ingvar), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1958, **6**, № 2, 159—160 (англ.)

Обсуждается зависимость между *s*-характером гибридных орбит серы в остове из σ-связей и длинами связей S—S. При ортогональной гибридизации для нормированной гибридной функции $h = a\Psi_s + b\Psi_p$ *s*-характер определяется как a^2. Показано, что наблюдаемое на опыте уменьшение расстояния S—S в ряду $S_2O_4^{3-}$, $S_2O_6^{2-}$, S_8 (2,39; 2,15 и 2,03 A соответственно) отвечает увеличению a^2. Так как в S_4N_4 (I) связь S—S (длина 2,58 A) почти перпендикулярна к связям S—N, то она должна быть образована почти чистыми *p*-орбитами, что хорошо согласуется с экстраполированным (до $a = 0$) значением длины связи S—S. В As_4S_4 (II) угол As—As—S равен 100° (вместо 90° для N—N—S в I), что благоприятно для заметной *s-p*-гибридизации. В соответствии с этим расстояние As—As в II меньше, чем S—S в I (2,47 и 2,58 A соответственно), хотя связь As—As должна быть длиннее, чем S—S. Автор полагает, что природа орбит, образующих симметричные σ-связи, в основном определяет их длину. Если связи несимметричны, то должна быть найдена зависимость длин связей от *s*-характера различных гибридных орбит. Е. Шусторович

63423. Связь в NiAs и Fe_3C. **Шенк, Делингер** (Die Bindung im NiAs und Fe_3C. Schenk H., Dehlinger U.), Z. Naturforsch., 1956, **11a**, № 4, 327 (нем.)

Показана возможность построения из *s*- и *p*-орбит атомов B и из *d*-орбит атомов A системы металлич. связей, обусловливающей призматич. окружение атома B атомами A (с координационным числом $n = 6$) и гексагональную с равноправными связями решетку атомов A ($n = 8$). Такая решетка осуществляется в NiAs, причем ее эксперим. параметры лежат в границах теоретич. значений, вычисленных для указанной системы связей, а также система связей для цементита Fe_3C, где атомы Fe образуют решетку с $n = 12$ и имеется 2 структурно различных положения этих атомов. Н. Гамбарян

63424. Устойчивость симметричных эфиров борной кислоты. **Плокен** (Stabilité des esters boriques symétriques. Ploquin Jean), Bull. Soc. pharmacie Bordeaux, 1957, 96, № 4, 153—156 (франц.)

Произведены квантовомеханич. расчеты энергии делокализации неподеленных пар электронов атомов кислорода в системе BO_3 при участии свободной орбиты 2 p_z бора. Показано наличие прямой зависимости устойчивости к гидролизу симметричных эфиров борной к-ты от энергии делокализации. Сравнение опытных данных с расчетом в предположении, что различие теплот гидролиза BCl_3 и $B(OC_2H_5)_3$ эквивалентно различию их энергий образования, дает разумное значение для резонансного интеграла $\beta_0 = 39{,}6$ *ккал/моль*. При расчете не учитывалось влияния стерич. фактора на устойчивость рассматриваемых эфиров. В. Алексанян

63424. Электронно-колебательные состояния октаэдрических комплексов. **Моффитт, Торсон** (Vib-

ronic states of octahedral complexes. **Moffitt** W., **Thorson** W.), Phys. Rev., 1957, **108**, № 5, 1251—1255 (англ.)

Исследуется взаимодействие движения электронов и ядер в вырожденных электронных состояниях октаэдрич. комплексов, приводящее к снятию вырождения (эффект Яна — Теллера). С этой целью в операторе потенциальной энергии (кроме обычных членов) учитывается поправка V', линейная относительно колебательных координат $Q_r : V' = \Sigma_r l_r Q_r v_r$, определяющая «линейный» эффект Яна — Теллера (v_r — безразмерная матрица, порядок которой равен степени вырождения рассматриваемого электронного состояния). Найдены поправки к электронно-колебательным уровням энергии, квадратичные относительно параметров l_r. Т. Ребане

63426. Теоретическое изучение макроциклических пигментов. Часть I. Строение бактериохлорофилла. Барнард, Джэкман (Theoretical studies of the macrocyclic pigments. Part I. The structure of bacteriochlorophyll. **Barnard** J. R., **Jackman** L. M.), J. Chem. Soc., 1956, May, 1172—1178 (англ.)

С целью определения взаимного расположения гидрированных колец в бактериохлорофилле сопоставляются результаты расчета методом ЛКАО-МО с учетом перекрывания сопряженных систем порфина (П), хлорина (X) и двух тетрагидропорфинов: со смежным (ТГП-1, группа симметрии C_{2v}) и противоположным (ТГП-2, группа симметрии D_{2h}) расположением гидрированных пирроловых колец. Расчет проводится при одинаковых кулоновских интегралах (α), а затем вводятся поправки к уровням энергии ε_r, учитывающие отличия α для атомов азота, и их вариации в зависимости от электронных зарядов. Границы поправок определяются требованием, чтобы частота 1-го электронного перехода одного из ТГП была ниже, чем у X, а частота перехода у X — ниже, чем у П. При выполнении указанного требования длины волн центров тяжести длинноволновых переходов располагаются в порядке ТГП-1 < X < П < ТГП-2. Такая зависимость подтверждается данными по спектрам в ряду тетрафенилпорфинов. Такая же зависимость длины волны 1-го электронного перехода от симметрии наблюдается и в ряду ароматич. углеводородов, родственных с короненом. Сопоставление результатов с данными электронной спектроскопии бактериохлорофилла показывает, что структура последнего близка к структуре ТГП-2. Н. Гамбарян

63427. Распределение катионов переходных металлов в шпинелях. Мак-Клур (The distribution of transition metal cations in spinels. **McClure Donald** S.), Phys. and Chem. Solids, 1957, **3**, № 3—4, 311—317 (англ.)

Рассматривается вопрос о причинах, вследствие которых расположение атомов кислорода вокруг катиона A в шпинелях $A[B_2]O_4$ в одних случаях имеет тетраэдрич. конфигурацию (нормальные шпинели), в других — октаэдрич. (обратные шпинели). Высказано предположение, что осуществление той или иной конфигурации связано с разностью ΔE величины дополнительной энергии стабилизации при расщеплении d-оболочки иона переходного металла A в кристаллич. полях тетрагональной и октаэдрич. симметрии. Автор рассчитал ΔE для первой группы переходных элементов, пользуясь параметрами кристаллич. поля, определенными из спектров поглощения гидратированных ионов в р-рах. В тех случаях, когда ΔE мало или близко к нулю, за немногими исключениями в соответствии с теорией, осуществляется конфигурация нормальных шпинелей. При высоких значениях ΔE шпинели имеют октаэдрич. конфигурацию. В некоторых случаях (Cu^{2+}), вследствие эффекта Яна-Теллера, ΔE уменьшается и осуществляется конфигурация, близкая к тетраэдрической. В. Алексанян

63428. Парамагнетизм в диамагнитных молекулах. Уэлтнер (Paramagnetism in diamagnetic molecules. **Weltner William**, Jr), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 3, 477—485 (англ.)

Обсуждаются возможности определения вклада «высокочастотного парамагнетизма» (ВП) в магнитную восприимчивость парамагнитных молекул. Приводятся значения ВП для ряда молекул, определенные из эксперим. значений вращательных магнитных моментов и из магнитной сверхтонкой структуры микроволновых спектров. Дается обзор результатов квантово-механич. расчетов ВП для молекул H_2 и CH_4, включающий новое теоретич. значение ВП для H_2, определенное автором ($0{,}067 \cdot 10^{-6}$ *см³/моль*). Исследуется способ приближенного расчета ВП по теории возмущений, основанный на вынесении среднего значения E (энергии возбуждения) за знак суммирования. В случае молекулы H_2 E составляет ~ 50 *эв*, а в случае парафиновых углеводородов 30—60 *эв*. Рассматривается возможность расчета вращательных магнитных моментов молекул в приближении, в котором электроны локализованы на серединах связей, а также способ эмпирич. определения значений ВП с помощью правил Паскаля. Библ. 44 назв. Т. Ребане

63429. Аналитическое вычисление магнитной восприимчивости молекулы азота, основанное на методе Томаса — Ферми. Морроу (Analytic Thomas — Fermi calculation of the magnetic susceptibility of diatomic nitrogen. **Morrow** J. C.), J. Elisha Mitchell Scient. Soc., 1957, **73**, № 2, 294—297 (англ.)

Методом Томаса — Ферми вычислена магнитная восприимчивость мол. азота. Использовано приближенное аналитич. выражение электронной плотности, полученное Бринкманом (РЖХим, 1954, 37321). Вычисленные значения диамагнитной части восприимчивости ($-22 \cdot 10^{-6}$) и парамагнитной части ($1{,}9 \cdot 10^{-6}$) сравниваются с соответствующими величинами $-33{,}7 \cdot 10^{-6}$ и $9{,}1 \cdot 10^{-6}$, полученными другим приближенным методом решения ур-ния Томаса — Ферми (РЖХим, 1955, 15726), и с эксперим. значением $-13{,}3 \cdot 10^{-6}$ полной магнитной восприимчивости. Е. Никитин

63430. Изучение молекулы метана методом самосогласованного поля. Бенаину, Ру (Etude de la molécule de méthane par la méthode du champ self-consistant. **Besnaïnou Sylvette, Roux Monique**), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 25, 2284—2286 (франц.)

Рассчитаны потенциалы ионизации метана методом самосогласованного поля в приближении ЛКАО МО. Использованы слейтеровские орбиты атомов H и C. 1 s-электроны углерода не приняты во внимание. Многоцентровые интегралы вычислены в приближении Малликена. Рассчитанный первый потенциал ионизации 33,62 *эв*, второй 44,68 *эв*. Эксперим. величины 13,04 и 20 *эв*. Расхождение теории с опытом связано с неучетом 1 s-электронов углерода. Е. Никитин

63431. К резонансному сжатию π-электронных систем. Виссерот (Zur Resonanzkontraktion von π-Elektronensystemen. **Wisseroth Karl**), Z. Elektrochem., 1957, **61**, № 8, 986—989 (нем.)

π-Электронные системы, как, напр., система сопряженных связей в полиенах или ароматич. структурах, испытывают сокращение своих пространственных размеров вследствие эффекта сопряжения. На основе ранее (РЖХим, 1955, 39647) предложенной автором теоретич. интерпретации соотношения $\varrho = \varrho_\infty - \varkappa/n + z$, где ϱ — плотность в жидком состоянии, n — число атомов C в молекуле, ϱ_∞, k, z — эмпирич. константы (Smittenberg A., Mudler D., Recueil trav. chim. Pays-Bas. 67, 1948, 813, 826) для гомологич. рядов углеводо-

родов, можно вычислить собственные объемы для этилена, бензола и нафталина из данных макроскопич. определений плотности. Сравнение этих величин для бензола и нафталина с вычисленными для соответствующих структур Кекуле приводит к величинам сжатий, удовлетворительно согласующимся с величинами вычисленными квантовомеханич. методами и с найденными прямыми экспериментальными измерениями межатомных расстояний. Из резюме автора

63432. **Полуэмпирическая теория сопряженных систем. I. Общая формулировка. II. Альтернирование связей в сопряженных цепях. Осика** (A semi-empirical theory of the conjugated systems. I. General formulation. II. Bond alternation in conjugated chains. Ooshika Yuzuru), J. Phys. Soc. Japan, 1957, 12, № 11, 1238—1245; 1246—1250 (англ.)

I. Предложено полуэмпирич. видоизменение метода самосогласованного поля МО ЛКАО (Roothaan C. C. J., Rev. Mod. Phys., 1951, 23, 69) при расчетах π-электронных систем сопряженных молекул, состоящее в том, что некоторые вычисляемые в этом методе интегралы предложено оценивать с помощью эксперим. данных по более простым молекулам. Делаются следующие допущения: $\int \psi_a \psi_b \, d\tau = \delta_{ab}$; $\int \psi_a H_a \psi_a \, d\tau = -I_a$; $\iint \psi_a(1) \times \psi_a(2) [e^2/r_{12}] \psi_a(1) \psi_a(2) \, d\tau_{12} = I_a - E_a$; $\int \psi_a H \psi_b \, d\tau = \beta_{ab} = \beta_{ba}$ для соседних атомов a и b; $\int \psi_a H \psi_b \, d\tau = 0$ для несоседних атомов a и b; $\iint \psi_a(1) \psi_b(2) \times [e^2/r_{12}] \psi_a(1) \psi_b(2) \, d\tau_{12} = l^2/R_{12}$ $\int \psi_a H_b \psi_a \, d\tau = -Z_b e^2/R_{ab}$, где ψ_a — действительная атомная $2p\pi$-орбиталь атома a; I_a и E_a — потенциал ионизации и сродство к электрону атома a в соответствующем валентном состоянии; Z_a — формальный положительный заряд атома a; R_{ab} — функция от межъядерного расстояния r_{ab}: $e^2/R_{ab} = [1 - \exp(-Kr_{ab})]/r_{ab}$ (K — подходящий параметр); H_a определяется из равенства $H_i = \Sigma_a H_a(i)$ ($H(i)$ — оператор энергии i-го электрона в поле всех ядер). Параметр β_{ab} определяется видом атомов a и b и их межъядерным расстоянием. В случае системы $2n+m$ электронов с незамкнутой оболочкой, из которых $2n$ электронов спарено, а остальные m имеют параллельные спины, предполагается, что $2n$ электронов занимают каждую из молекулярных орбиталей $\psi_1, \ldots, \psi_n$, а остальные распределяются по одному по молекулярным орбиталям $\psi_{n+1}, \cdots \psi_{n+m}$.

Параметры β и e^2/R для углеводородов определяются при использовании эксперим. данных молекул этана и этилена в зависимости от r_{ab}. Приводятся результаты расчета молекул бутадиена и бензола. Соответствие с экспериментом удовлетворительное.

II. Обсуждается проблема сходимости длинноволнового порога поглощения в полиеновых цепях при бесконечном увеличении длины цепи. Расчеты бесконечных цепей и циклов простейшим методом МО (даже в случае самосогласования) приводят к выравниванию связей и стационарному состоянию, не дающему минимума полной энергии. Методом автора решается задача для цепей и циклов (из 2 n атомов) и рассматривается предел при $n \to \infty$. Интегралы взаимодействия между парами соседних атомов ($2s - 1, 2s$) и ($2s$, $2s+1$) обозначаются соответственно γ_1 и γ_2 (предполагается $\gamma_1 \geqslant \gamma_2 > 0$). Результат самосогласования приводит для величины $Z = \gamma_2/\gamma_1$ (γ_1 и γ_2 — интегралы взаимодействия между парами соседних атомов) к следующим результатам: $z_1 = 1$, $z_2 = 0{,}484$. Решение $z = 1$ соответствует простому циклич. полиену. Второму решению (с альтернирующими связями) соответствует более низкое значение полной энергии. В молекуле бензола самосогласование приводит лишь к одному решению $z = 1$, т. е к выровненным связям. Вычисленная длина волны поглощения для полиеновой цепи не совпадает с экспериментальной, возможно, в силу пренебрежения кулоновским притяжением возбужденного электрона к дырке. А. Чистяков

63433. **Изменения волновых чисел электронных переходов в фуране, пирроле и тиофене под влиянием замещения. Сантхамма** (Shifts in wave number of electronic transitions due to substitution — for furan, pyrrole and thiophene. Santhamma V.), Proc. Nat. Inst. Sci. India, 1957, A23, № 6, 522-529 (англ.)

Метод Герцфельда (Chem. Rev., 1947, 41, 233) применен для вычисления изменения энергии электронных переходов $\varphi_3 \to \varphi_4$ и $\varphi_3 \to \varphi_5$ в фуране (I), пирроле (II) и тиофене (III) под влиянием замещения в α- и β-положениях. Предполагается, что влияние замещения сводится лишь к миграции заряда из заместителя в кольцо. Результаты сопоставляются с имеющимися эксперим. данными для замещ. I и III. В случае замещ. III имеется удовлетворительное согласие с опытом. Для замещ. I наблюдаются значительные расхождения, приписываемые не учтенному в расчете индуктивному влиянию заместителя. В. Александян

63434. **Исследование двухмерного гомологического ряда ароматических соединений. Паунц** (Investigation of the two-dimensional homologous series of aromatic compounds. Paunсz R.), Acta phys. Acad. sci. hung., 1956, 6, № 1, 15—31 (англ.; рез. русск.)

Показывается, что способ Хейльброннера для определения собственных значений векового ур-ния в простейшей форме метода ЛКАО МО (РЖХим, 1957, 25720) не дает правильных результатов в общем случае двухмерного гомологич. ряда ароматич. соединений (1). Он дает правильные результаты лишь для полиаценового ряда, квадратной сетки и такого двухмерного гомологич. ароматич. ряда, в котором самые верхние и самые нижние атомы имеют кулоновский интеграл, отличающийся на $\pm\beta$ от кулоновского интеграла всех остальных атомов. Однако с помощью теории возмущений методом Хейльброннера можно вычислять приближенные значения энергий и для членов двухмерного ряда ароматич. соединений, хорошо согласующиеся с собственными значениями, рассчитанными обычным методом МО. А. Чистяков

63435. **Теоретическое исследование некоторых полициклических ароматических углеводородов по методу свободного электрона. Фернандес-Алонсо, Мира, Ольет** (Etude théorique de quelques hydrocarbures polybenzeniques par la méthode de l'électron libre. Fernandez-Alonso J. I., Mira J., Oliete J. L.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1957, 54, № 10, 822—826 (франц.)

С помощью модели свободных электронов (МСЭ) производится расчет π-электронной структуры и мол. диаграмм для следующих полициклич. ароматич. углеводородов: 1,2-бензантрацена (I), хризена (II), 1,2,5,6-дибензантрацена (III), 1,2,7,8-дибензантрацена (IV), 1,2-бензопирена (V), пентафена (VI), 3,4,8,9-дибензопирена (VII) и антантрена (VIII). Используется математич. схема расчета Рюденберга и Шерра (РЖХим, 1956, 21666, 24794, 24796). Проводится сопоставление с результатами, получаемыми по методу ЛКАО МО. Предсказания методов МО и СЭ о связях и атомах, обладающих максим. реакционной способностью, в рассматриваемых молекулах совпадают (за исключением I и VII). Вычислены также характеристики реакционной способности K- и L-областей в указанных (и в некоторых других, рассмотренных Рюденбергом и Шерром) молекулах. Результаты МСЭ и ЛКАО-МО обнаруживают параллелизм. Рас-

хождения длин связей С—С, вычисленных обоими методами, в рассматриваемых молекулах не превосходит 0,02 А. Найдены следующие теоретич. значения энергии делокализации (в *ккал/моль*; для молекул I—VIII последовательно): 173; 182; 205; 205; 184; 194; 200; 166. Частоты перехода $N \rightarrow V^1$ (в $см^{-1}$) равны соответственно: 21 510 (25 970); 24 030 (27 780); 21 800 (25 320); 22 550 (25 320); 22 640 (25 770); 20 740 (23 640); 13 820 (22 170); 13 170 (23 090). Цифры вне скобок — теоретич. значения, вычисленные по МСЭ, в скобках — эксперим. значения. Т. Ребане

63436. **О диамагнитной анизотропии бензола. Лайкос, Парр** (On the diamagnetic anisotropy of benzene. Lykos Peter G., Parr Robert G.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 2, 361 (англ.)

Показано, что уточнение метода расчета резонансных интегралов и интегралов неортогональности атомных орбит в постоянном магнитном поле значительно улучшает колич. согласие теории Лондона с наблюдаемой диамагнитной анизотропией C_6H_6. Т. Ребане

63437. **К расчету магнитных свойств молекул по методу металлической модели. II. Ребане Т. К.,** Вестн. Ленингр. ун-та, 1957, № 22, 70—75 (рез. англ.)

Предложенный ранее (сообщение I, РЖХим, 1958, 27586) метод расчета диамагнитной анизотропии ароматич. молекул, основанный на применении разветвленной одномерной «металлической модели» молекулы сопоставляется с методом МО ЛКАО (London F., J. phys. radium, 1937, 8, 397). В случае однородного магнитного поля показывается, что орбитальные коэф. в методе МО ЛКАО и значения одномерной волновой функции в металлич. модели у отдельных атомов в сопряженных системах, состоящих из узлов одинаковой кратности, совпадают. Выводится соотношение, связывающее спектры энергии π-электронов в методе МО ЛКАО в металлич. модели, которое объясняет близость относительных теоретич. значений диамагнитной анизотропии ароматич. молекул, вычисленных этими двумя методами. Показывается, что в однородном магнитном поле сохраняются свойства спаренности одноэлектронных орбит, установленные ранее (РЖХим, 1956, 21666) для случая, когда магнитное поле отсутствует. Дается следующая ф-ла, связывающая эффективную массу π-электрона (m) в металлич. модели с длиной сопряженной связи (a) и с резонансным интегралом (β) метода МО ЛКАО: $m = -(h^2/p\beta a^2)$ (p — кратность узлов сопряженной системы). Обычно применяемое значение $m = m_0$ (m_0 — масса электрона) для сопряженных углеводородов оказывается приближенно удовлетворяющим этой ф-ле. Показывается, что потенциальная энергия электрона на дне одномерного потенциального ящика в металлич. модели равна $V_0 = \alpha + p\beta$ (α — кулоновский интеграл атомов, входящих в сопряженную систему). С помощью последней ф-лы и результатов метода Паризера, Парра и Попла (РЖХим, 1955, 28255) дается обоснование эмпирич. правила, связывающего глубину одномерного потенциального ящика в металлич. модели с потенциалами ионизации и электронного сродства атомов, входящих в сопряженную систему (РЖХим, 1955, 3295). Т. Ребане

63438. **К реакционной способности пиридин-N-оксида. Басу, Саха** (On the reactivity of pyridine-N-oxide. Basu Sadhan, Saha Kanai Lal), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 24, 633 (англ.)

Необычная реакционная способность пиридин-N-оксида (I) (возможность катионоидного и анионоидного замещения в одни и те же положения 2 и 4) интерпретируется на основе распределения электронных плотностей (ЭП), вычисленных по методу МО. Для МО параметров гетероатомов приняты следующие значения: кулоновские интегралы $E_O = E_C + 2\beta$, $E_N = E_C + \beta$, $E_{C'} = E_C + 0{,}01\beta$ (C' связано с N), разонансные интегралы $\beta_{C-N} = 0{,}6\,\beta_{C-C}$ и $\beta_{N-C} = 1{,}2\,\beta_{C-C}$. Для положений 2, 3 и 4 ЭП найдены равными 0, 305, 0,9838 и 0,9451 соответственно, что объясняет анионоидную атаку в положения 2 и 4. Так как катионоидная атака протекает обычно в сильно кислой среде, то это благоприятно для образования отрицательного заряда на кислороде I, что приводит к уменьшению абс. величины кулоновского интеграла кислорода по сравнению с нейтр. (или близким к нему) состоянием атома. Если принять $E_O = E_C + \beta$, то ЭП в положениях 2, 3 и 4 равны 1,0059, 0,9770 и 0,9889 соответственно, что и обусловливает катионоидную атаку в те же положения 2 и 4. Наблюдаемая на опыте меньшая реакционная способность положения 2, чем положения 4, объясняется как стерич. причинами, так и близостью положительно заряженного N в положении 1. Авторы заключают, что реакционная способность органич. соединения должна определяться не только его строением, но и природой среды. Е. Шусторович

63439. **О работах Л. М. Литвиненко, Р. С. Чешко, С. В. Цукермана, А. Д. Гофман, Б. М. Колесниковой и др. «Пространственное строение и реакционная способность». Гурьянова Е. Н.,** Ж. общ. химии, 1958, 28, № 3, 839

Дискуссионная статья к РЖХим, 1958, 4472.

63440. **Современные успехи структурной химии. Иманиси, Ито** (Imanishi Sunao, Ito Mitsuo), Кагаку-но рёики, J. Japan. Chem., 1957, 11, № 4, 1—3 (японск.)

Обзор. Библ. 26 назв.

63441. **Строение и природа связей в ароматических комплексах металлов. Дяткина М. Е.,** Успехи химии, 1958, 27, № 1, 57—93

Обзор. Библ. 83 назв.

63442. **К статье «Квантовая теория явления переноса». 5. Мори,** Буссэйрон кэнкю, 1957, 2, № 2, (III), 158—162 (японск.)

Исправление и дополнение. К РЖХим, 1958, 24097.

63443. **Ионизация и диссоциация фтористого кислорода при электронном ударе. Дайблер, Рис, Франклин** (Ionization and dissociation of oxygen difluoride by electron impact. Dibeler Vernon H., Reese Robert M., Franklin J. L.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 6, 1296—1297 (англ.)

На 60-градусном масс-спектрометре, приспособленном для измерения потенциалов появления, снят масс-спектр OF_2 при энергии ионизирующих электронов 70 *эв* и измерены относительное содержание ионов и потенциалы появления ионов (цифры в скобках, *эв*): OF_2^+ 100(13,7 + 0,2), OF^+ 91(15,8 ± 0,2), O^+ 4,3, $F^+ < 0{,}5$, F^- 63(1,2 ± 0,2). Относительная интенсивность F^- приведена для энергии электронов, соответствующей максимуму кривой ионизации. Измерена избыточная кинетич. энергия ионов OF^+ и F^-. Из полученных данных найдены энергии разрыва связей: $D(FO{-}F) = 2{,}8$, $D(O-F) = 1{,}1$ *эв*. Показано, что нестабильная молекула OF возникает в процессе $OF_2 + e \rightarrow OF + F^-$. Оценен потенциал ионизации OF, равный 13,0 *эв*, и энергии связей иона OF_2^+ $D(FO^+ - F) = 2{,}1$, $D(O^+ - F)$ 1,7 *эв*. Л. Горохов

63444. **Состав пара гидроокиси калия. Портер, Шунмейкер** (Gaseous species in the vaporization of potassium hydroxide. Porter Richard F., Schoonmaker Richar C.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 2, 234—237 (англ.)

В масс-спектре паров гидроокиси калия обнаружены ионы K^+, KOH^+, K_2OH^+ и в небольшом кол-ве K_2O^+. K_2OH^+ и большая часть KOH^+ образуется при ионизации $K_2(OH)_2$, причем димер является основным компонентом пара (в интеграле т-р 300—450°). Из темпе-

ратурной зависимости ионного тока K_2OH+ найдена теплота р-ции $2KOH$ (тв.) $= K_2(OH)_2$ (газ) $\Delta H^0_{626} = 36 \pm 2$ *ккал*; для р-ции $2KOH = K_2(OH)_2$ $\Delta H^0_{626} > 38$ *ккал*. Л. Горохов

63445. Исследования методами электронного удара. Часть II. Скрытая теплота сублимации углерода. Рид, Снедден (Studies in electron impact methods. Part 2. The latent heat of sublimation of carbon. Reed Rowland I., Snedden Walter), Trans. Faraday Soc., 1958, 54, № 3, 301—307 (англ.)

На масс-спектрометре методом электронного удара изучались процессы диссоциативной ионизации CX_4 (X—F (I), Cl (II), Br (III)). Ниже приведены измеренные потенциалы появления (ПП) осколочных ионов в *эв*, образующихся при ионизации I, II и III: I CF_3+ 15,14 ± 0,05, CF_2+ 22,33 ± 0,06, $CF+$ 27,32 ± 0,07, $C+$ 29,50 ± 0,04; II CCl_3+ 11,90 ± 0,07, CCl_2+ 16,10 ± 0,02, $CCl+$ 19,35 ± 0,05, $C+$ 23,05 ± 0,07; III CBr_3+ 9,95 ± 0,05, CBr_2+ 12,30 ± 0,08, $CBr+$ 16,35 ± 0,13, $C+$ 20,75 ± 0,06. Наиболее вероятные процессы образования ионов: $CX_4 + e \rightarrow CX_3^+ + X + 2e$, $CX_4 + e \rightarrow CX_2^+ + X_2 + 2e$, $CX_4 + e \rightarrow CX^+ + X_2 + X + 2e$ и $CX_4 + e \rightarrow C^+ + X_2 + 2X + 2e$. Измерены также потенциалы ионизации (ПИ) некоторых свободных радикалов, образующихся при пиролизе I, II и III в области ионного источника: CF_3 10,15 ± 0,06; CF_2 13,30 ± 0,12; CF 13,81 ± 0,12; CCl_2 13,10 ± 0,08; CCl 12,9 ± 0,10; CBr_2 10,11 ± 0,09; CBr 10,43 ± 0,02. На основании измеренных ПП и ПИ при предположении, что осколочные ионы образуются без заметной кинетич. энергии и в своем основном состоянии, вычислены энергии диссоциации исследуемых в-в в *эв*, соответственно для D(X—CX_3), D(X—CX_2), D(X—CX) и D(X—C): I 5,25 ± 0,11; 5,43 ± 0,29; 4,48 ± 0,59; 4,72 ± 1,02; II 3,12 ± 0,12; 2,36 ± 0,22; 3,45 ± 0,49; 5,33 ± 0,90; III 2,16 ± 0,05, 2,00 ± 0,22, 3,73 ± 0,42, 3,56 ± 0,75. На основании ПП (C+) из I, II и III, ΔH_f(CX_4, газ) и D(X_2) при том же предположении вычислена скрытая теплота сублимации углерода, которая в среднем оказалась равной 7,5 *эв*. Это доказывает справедливость максим. спектроскопич. значения 7,386 *эв*. Часть I см. РЖХим, 1957, 25744. Е. Франкевич

63446. Колебательная структура кривых эффективности ионизации молекул водорода и дейтерия. Краусс, Кропф (Vibrational structure in the ionization efficiency curves of hydrogen and deuterium molecules. Krauss Morris, Kropf Allen), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 6, 1776—1777 (англ.)

Ранее было высказано мнение (Lossing и др., J. Chem. Phys., 1951, 19, 1254), что различие вертикальных потенциалов ионизации (ПИ) метана и дейтерометанов обусловлено переходом из основного состояния нейтр. молекулы на более высокий колебательный уровень дейтерированного мол. иона по сравнению с обычным. Была исследована возможность этого явления для H_2 и D_2. Измерение ПИ H_2 и D_2 показало, что в обоих случаях наблюдается переход в низшее колебательное состояние ионов H_2+ и D_2+. Расчет относительных вероятностей переходов на различные колебательные уровни ионов H_2+ и D_2 показал, что в обоих случаях переходы 0—0 имеют значительную вероятность; это дает возможность измерения адиабатич. ПИ. Однако у многоатомных молекул вероятности различных переходов могут быть таковы, что чувствительность масс-спектрометра окажется недостаточной для регистрации одного из изотопных мол. ионов в низшем колебательном состоянии. Л. Горохов

63447. Масс-спектральные перестройки 2-фенилспиртов. Гилпин (Mass spectra rearrangements of 2-phenyl alcohols. Gilpin J. A.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 3, 521—522 (англ.)

Регистрировались масс-спектры 2-фенилэтанола (I) и 2-фенилпропанола (II), обычных и меченных дейтерием в гидроксильной группе. Изучались переходы атомов водорода при диссоциативной ионизации I и II электронным ударом. Показано, что в случае I образование осколочного иона $C_6H_5CH_2D+$ много вероятнее, чем образование иона $C_6H_5CH_3+$; аналогично для II. При разрыве двух связей образование в II иона C_6H_5CHD+ вероятнее, чем иона $C_6H_5CH_2+$, и. аналогично, иона $C_6H_5CH_2D+$ вероятнее, чем иона $C_6H_5CH_3+$. Эти результаты доказывают, что переход атома водорода гидроксила, приводящий к образованию стабильной структуры, во всех случаях много вероятнее перехода других атомов Н. Е. Франкевич

63448. Исследование строения молекул методом дифракции электронов. III. Строение молекулы этиленфторгидрина. Игараси, Ямаха (Molecular structure investigations gy electron diffraction method. III. The molecular structure of ethylene fluorohydrin. Igarashi Masato, Yamaha Mashio), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, 29, № 8, 871—876 (англ.)

Проведено электронографич. исследование строения молекулы этиленфторгидрина. Теоретич. кривые интенсивности рассчитывались для 3 форм: *цис-, транс-* и повернутой при C—H 1,09 A и ∠ CCH 109,5°. Варьировались параметры C—O 1,43—1,48, C—F 1,33—1,40 A и ∠ CCF 107—112°; в случае повернутой формы варьировался угол между направлениями C—OH и C—F φ 30—75° при C—C 1,54, C—O 1,43, C—F 1,36 A и ∠ CCF = ∠ COO = 109,5°. Наилучшей моделью является модель с φ 60—70°. Сделан вывод, что при комнатной т-ре преобладающей формой является повернутая, что подтверждается также наличием внутримолекулярной вородной связи OH···F. Окончательно приняты параметры C—O 1,45 ± 0,02, C—C 1,50—1,55, C—F 1,35—1,40, O″···F 2,82 ± 0,03 A, ∠ CCF 109 ± 2°, ∠ CCO 109,5 ± 2°. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 59859. М. Полтева

63449. Колебательно-возбужденное основное состояние азота в активном азоте. Кауфман, Келсо (Vibrationally excited ground-state nitrogen in active nitrogen. Kaufman Frederick, Kelso John R.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 3, 510—511 (англ.)

Предположение о наличии в активном азоте молекул азота в основном электронном состоянии, имеющих возбужденные колебательные состояния (N_2^*), подтверждается исследованием интенсивности послесвечения разряда через ток азота при добавлении в разрядную трубку сразу после разряда некоторого кол-ва закиси и окиси азота. Предполагается, что р-ция NO + N ведет к образованию N_2^*, в то время как N_2O, не реагируя с N, удаляет N_2^* из системы. Наличие N_2^* в активном азоте объясняется образованием его при разряде путем столкновений второго рода между атомами в триплетных состояниях. В. Юнгман

63450. Изменение параметров электростатического взаимодействия F_k, полученное из спектров поглощения комплексов лантанидов. Йёргенсен (Variation of the parameters of electrostatic interaction F_k derived from absorption spectra of lanthanide complexes. Jürgensen Chr. Klixbüll. Mat.-fys. medd. Kgl. danske vid. selskab, 1956, 30, № 22, 38 pp., ill.) (англ.)

Изучение спектров поглощения (СП) комплексов Pr(3+), Nd(3+), Sm(3+) и Cd(3+) показало, что узкие полосы поглощения $4f^n$-конфигурации в спектрах анионных комплексов смещены по сравнению со спектрами гидратированных ионов в сторону длинных волн на ~1%. Еще большее смещение (~2—5%) наблюдается в СП окислов M_2O_3. Аналогичные смещения, но большие по порядку величины, наблюдались для комплексов актиноидов, в частности в СП комп-

лексов U(4+). Наблюдаемые смещения объясняются уменьшением интегралов F_k, определяющих энергию электростатич. взаимодействия члектронов $4f^n$-конфигурации, из-за увеличения ковалентного характера связей M — лиганд в анионных комплексах. На опытных данных по значениям F_k вычислены радиусы 4*f*-оболочки для различных ионов лантанидов. Они оказались несколько меньше кристаллографич. радиусов, что указывает на отсутствие значительного экранирования 4*f*-электронов в трехвалентных ионах лантанидов. В спектрах поглощения анионных комплексов Ce(3+) полосы $4f^n \rightarrow 5d4f^{n-1}$-переходов испытывают значительное красное смещение. Интенсивность слабой полосы при ~33 700 *см*$^{-1}$ заметно зависит от т-ры. Высказано предположение о том, что эта полоса принадлежит комплексу с меньшим координационным числом. В спектрах р-ров $CeCl_3$ в C_2H_5OH найдена новая интенсивная полоса, исчезающия при добавлении воды. Предполагается, что она принадлежит хлоро-алкоголятному комплексу Ce(3+), разрушающемуся под действием воды. В. Алексанян

63451. **Полностью фторированные соединения азота. Часть IV. Электронные спектры поглощения полностью фторированных нитрозо- и нитроалканов и родственных соединений. Мейсон** (Perfluoroalkyl compounds of Nitrogen. Part IV. Electronic absorption spectra of perfluoro-nutroso- and -nitro-alkanes, and related molecules. Mason J. (Miss J. Banus)), J. Chem. Soc., 1957, Sept., 3904—3912 (англ.)

Измерены электронные спектры поглощения (СП) CF_3NO (I), C_3F_7NO (II), $CF_3 \cdot NO_2$ (III), $C_3F_7 \cdot NO_2$ (IV) и других нитрозоалканов (R—$\ddot{N}$=O), HNO_2, NO_2^- и диалкилнитрозоаминов (V) в газовой фазе и р-рах. Обнаружено слабое поглощение I и II в красной области и при 2400—3200 А. Ниже 2400 А поглощение резко растет. СП I, II и NO_2^- в циклогексане (VI), хлороформе и этиловом эфире (VII) похожи на СП в газовой фазе, но полосы менее резки и в VI слабо сдвинуты в длинноволновую, а в хлороформе и VII — в коротковолновую сторону. СП в воде сильно сглажен и полосы сдвинуты в коротковолновую область на ~300 *см*$^{-1}$. СП в 2 н. HCl и 100%-ной H_2SO_4 подобны СП в воде. Из рассмотрения наиболее длинноволновых полос СП молекул R—$\ddot{N}$=O сделан вывод, что изменение размеров молекул при возбуждении мало и что полосы обусловлены переходами $n_N - \pi^*$. Это подтверждается эффектами растворения. Обсуждается основной переход в I. Полоса I в видимой области имеет сложную и относительно диффузную колебательную структуру, которая практически нечувствительна к т-ре в интервале от —110 до +100°. Наблюдены постоянные разности частот пиков колебательной структуры 700—800, 450—500 и ~240 *см*$^{-1}$, относимые к вал. кол. N=O, сильно возбуждаемым в поглощении $n_N - \pi^*$ почти у всех молекул R—$\ddot{N}$—O. УФ-полосы вблизи 2700 для I и 2800 А для II автор считает обусловленными переходом $n_N - \pi^*$. В минимуме между этой полосой и сильным поглощением ниже 2400 А, которое связано с переходом $\pi - \pi^*$, в спектрах R—$\ddot{N}$=O имеется слабая колебательная структура. Сделан вывод, что R—$\ddot{N}$=O разлагаются в результате возбуждения молекул при поглощении видимого света и в результате разрыва связей при поглощения УФ-света. Часть III см. РЖХим, 1958, 42305. И. Коровина

63452. **Ультрафиолетовые спектры поглощения и константы диссоциации производных тиобарбитуровой кислоты. Сато** (Sato Yosisige), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 7, 921—923 (японск.)

63453. **Изучение 5-метилоротовой кислоты. II. Ультрафиолетовый спектр поглощения синтетических промежуточных веществ. Мацуда, Линь Чжэнлун, Хун Ли-пин, Дзё** (Matsude Makoto, Ling Cheng Lond, Ping Hong Lie, Jyo Yoshinori), Сэйкагаку, J. Japan. Biochem. Soc., 1957, 29, № 2, 113—116 (японск.)

Часть I см. РЖХим, 1958, 25329.

63454. **Арилалифатические углеводороды. I. Спектроскопическое изучение некоторых 9- и 9,10-алкилированных производных ряда фенантрена и гидрированного фенантрена. Каньян, Каньян** (Hydrocarbures arylaliphatiques. I. Étude spectrographique dans l'ultra-violet et l'infra-rouge de quelques dérivés 9 et 9,10 alcoylés de la série phénanthrénique et hydrophenanthrénique. Cagniant Denise, Cagniant Paul), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 11-12, 1403—1416 (франц.)

Исследованы УФ- и ИК-спектры 9-метил-, 9-этил-, 9-бутил-, 9-октил-, 9,10-диметилфенантрена (I) и -1,2,3,4-тетрагидрофенантрена (II). Приведены кривые УФ- и ИК-спектров I и II. Показано, что в ряду I УФ-спектры практически идентичны, отмечается лишь сглаживание максимумов и минимумов, прогрессирующее с возрастанием длины боковой цепи; тот же эффект имеет место и в ряду II. Подробно обсуждаются ИК-спектры; призведено частичное отнесение наблюденных полос; при изучении влияния заместителей особенный интерес представляют области 2000—1650 и 900—650 *см*$^{-1}$. Авторы подтверждают сделанный ранее (Cannon C. G. Sutherland G. B. B. M., Spectrochim. acta, 1951, 4, 373) вывод, что ИК-спектры не могут служить для идентификации полициклич. ароматич. молекул. А. Сергеев

63455. **Спектрофотометрическое исследование дифениламина и его производных в концентрированной серной кислоте. III. Сравнение спектров поглощения различных *n*-окси- и *n*-метоксипроизводных дифениламина. Бугай П. М.,** Ж. общ. химии, 1957, 27, № 12, 3234—3241

Сняты спектры поглощения дифениламина (I), 4-оксидифениламина, 4-метоксидифениламина, 4,4'-диоксидифениламина (II), 4-окси-4'-метоксидифениламина и 4,4'-диоксидифениламина в конц. H_2SO_4. В момент растворения происходит обычное солеобразование, особенно легко идущее у I; в спектрах имеется полоса в области 250—280 *мμ* с максимумом, сдвигающимся в длинноволновую сторону, и с увеличивающейся интенсивностью при затруднении солеобразования. Спектр II сильно отличен от остальных из-за влияния двух оксигрупп. Через 5—12 суток после растворения спектры изменяются и представляют собой поглощение смеси солей аммонийного и азениевого типа. Через 19—33 суток в спектрах всех в-в появляются полосы поглощения с максимумами при 282—288, 317—320 и 600—700 *мμ*, что говорит об однотипности хим. взаимодействия; обычное солеобразование отсутствует. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 52656. Н. Куплетская

63456. **Ультрафиолетовые спектры поглощения производных халькона. Иимура** (Iimura Fujiro), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 12 1846—1851 (японск.)

63457. **К вопросу о переносе энергии в твердых полиаценовых растворах. Шмиллен** (Zur Frage der Energieübertragung in festen Polyacenlösungen. Schmillen A.), Z. Phys., 1958, 150, № 2, 123—133 (нем.)

Исследовались зависимости формы и положения спектров и затухание флуоресценции некоторых твердых полиаценов (нафталин, хризен, антрацен, флуорен) с растворенными в них примесями (антрацен,

хризен, тетрацен) в различных конц-иях. По мере увеличения конц-ии примеси наблюдаются изменения формы и интенсивности спектров флуоресценции примеси и интенсивности флуоресценции р-рителя, связанные с переносом энергии возбуждения от р-рителя к примеси. Измерение продолжительности прибывания в возбужденном состоянии в зависимости от конц-ии примеси и от длины волны возбуждающего света подтверждает наличие экситонного переноса энергии от решетки р-рителя к молекулам примеси. Опыты с р-рами, содержащими по две примеси (тетрацен + антрацен и тетрацен + хризен, растворенные в нафталине), показали, чтов этом случае имеет место перенос энергии электронного возбуждения между молекулами примесей, за который ответственно диполь-дипольное взаимодействие (резонансный перенос). Отмечается, что оба механизма переноса энергии могут играть роль и в жидких р-рах. В. Клочков

63458. Нормальные колебания мочевины и ее дейтеро-производных. Ямагути (Yamaguchi Akiko), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 9, 1319—1323 (японск.)

63459. Молекулярная структура некоторых «клетчатых» углеводородов. Исследование колебательного спектра. Нукада (Nukada Kenkichi), Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Sunth. Chem., Japan, 1956, 14, № 10, 597—604 (японск.)

63460. Спектры комбинационного рассеяния галогенидов щелочных металлов. Кришнан Нараянан (Raman spectra of alkali halides. Krishnan R. S., Narayanan P. S.), J. Indian Inst. Sci., 1957, AB39, № 2, A85—A92 (англ.)

Получены спектры комб. расс. 2-го порядка для кристаллич. NaCl, KBr, KJ и CsBr при возбуждении линией Hg I λ 2537 A. Приводятся ν ($см^{-1}$) и отнесения (в скобках); для NaCl 85 ($2\nu_9$), 125 ($2\nu_8$), 140 ($\nu_6+\nu_9$), 162 ($\nu_8+\nu_9$), 184 ($\nu_6+\nu_7$), 199 ($\nu_5+\nu_8$), 202 ($2\nu_7$) (в оригинале в сводной таблице 1 опечатка: 292), 220 ($\nu_6+\nu_7$), 235 ($2\nu_6$) деполяризов., 258 ($2\nu_5$), 270 ($\nu_4+\nu_5$), 276 ($\nu_2+\nu_6$), 285 ($2\nu_4$), 300 ($2\nu_3$), 314 ($2\nu_2$) (в таблице 1 опечатка: $2\nu_9$); для KBr 46 ($2\nu_9$), 84 ($2\nu_8$), 126 ($2\nu_7$) деполяризов., 146 ($2\nu_6$) 170 ($\nu_4+\nu_7$), 186 ($2\nu_5$), 216 ($2\nu_4$), 288 ($2\nu_3$), 232 ($2\nu_2$), 242 ($2\nu_1$), для KJ 63 ($2\nu_8$), 89 ($2\nu_9$) деполяризов., 101 ($2\nu_6$), 102 ($\nu_5+\nu_6$), 175 (—), 210(—), 252 (—); для CsBr 79 (ν_2, $\nu_5+\nu_7$), 107 ($2\nu_5$), 135 ($2\nu_3$), 155 ($2\nu_2$), 190 ($2\nu_1$). Полученные результаты критически рассмотрены на основе существующих теорий. В. Коряжкин

63461. Исследование соединений фосфора. VIII. Спектр комбинационного рассеяния дифосфина. Баудлер, Шмидт (Untersuchungen über Phosphorverbindungen. VIII. Das Raman-Spektrum des Diphosphins. Baudler M., Schmidt L.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, 289, № 1—4, 219—228 (нем.)

Разработана методика снятия спектра комб. расс., позволяющая устранить влияние высокой светочувствительности дифосфина. Наблюдены следующие частоты (в $см^{-1}$, цифра в скобках интенсивность): 161 (3), 412 (4), 437 (10), 456 (3) 653 (2), 856 (0), 1070 (2), 2286 (6). Подробно обсуждено отнесение наблюденных линий к различным колебаниям молекулы. Наиболее вероятна пространственная конфигурация молекулы P_2H_4 с углом поворота групп PH_2 друг к другу, равным 90—100° (симметрия C_2). Силовая постоянная и длина связи P—P соответственно равны $1{,}85\cdot10^5$ *дн/см* и 2,11 A. Описана аппаратура для получения значительных кол-в весьма чистого дифосфина из фосфида Ca. Сообщение VII, РЖХим, 1958, 14567.

Из резюме авторов

63462. Исправление к статье: Тейлор «Спектры комбинационного рассеяния, их интерпретация и силовые постоянные BH_3CO и BD_3CO» (Errata. Taylor Robert C.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 4, 979—980 (англ.)

К РЖХим, 1958, 20398.

63463. Инфракрасные спектры испускания B_2O_3 (газ) и B_2O_2 (газ). Уайт, Уолш, Манн (Infrared emission spectra of B_2O_3 (g) and B_2O_2 (g). White David, Walsh Patrick N., Mann D. E.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 3, 508—509 (англ.)

Изучены ИК-спектры испускания паров B_2O_3 (I) в области 650—3500 $см^{-1}$ при 1350° и B_2O_2 (II) в области 1200—3000 $см^{-1}$ при 1275° в условиях отсутствия паров воды. Для I наблюдалось 3 полосы (в $см^{-1}$) при 2041 ν_1 (a_1) и ν_6 (b_1), 1302 ν_7 (b_1) и 756 ν_2 (a_1), вместо одной при 2013 $см^{-1}$ у Дауса и Портера (РЖХим, 1957, 47055). Использование I, обогащенного изотопом B^{10} до 96%, позволило определить изотопич. сдвиги в 54, 33 и 16 $см^{-1}$ соответственно для приведенных полос. Полученные данные показывают, что молекула I имеет не бипирамидальную структуру D_{3h}, как считали Даус и Пертер, а угловую с симметрией C_{2v}. Для II наблюдалась только одна полоса при 1890 $см^{-1}$. Спектр I в присутствии паров воды (фактически условия работы Дауса и Портера) имеет только одну полосу в области 2000 $см^{-1}$ с изотопич. сдвигом 59 $см^{-1}$. Сообщается об изучении равновесия системы газ — конденсационная фаза для I, II и I + H_2O. А. М.

63464. Инфракрасные спектры изотопических молекул закиси азота. Биган, Флетчер (Infrared spectra of the isotopic nitrous oxides. Begun G. M., Fletcher W. H.), J. Chem. Phys. 1958, 28, № 3, 414—418 (англ.)

С помощью призменного спектрометра исследованы полосы $N_2^{14}O^{16}$, $N^{14}N^{15}O^{16}$, $N^{15}N^{14}O^{16}$ и $N_2^{15}O^{16}$ в области 2,5—20 μ. На основании полученных данных для всех четырех молекул вычислены частоты колебаний, а постоянные ангармоничности трех изотопич. молекул вычислены по известным постоянным для $N_2^{14}O^{16}$ с помощью изотопич. соотношений. Получено удовлетворительное согласие вычисленных и экспериментально наблюденных полос, а также частот нулевого порядка. Вычислены силовые постоянные N_2O, а также отношения сумм по состояниям для всех комбинаций изотопич. молекул. В. Юнгман

63465. Исследование неупорядоченного вращения аниона в нитрате натрия методом инфракрасной спектроскопии. Хекстер (Infrared spectroscopic investigation of anion rotational disorder in sodium nitrate. Hexter R. M.), Spectrochim. acta, 1958, 10, № 3, 291—298 (англ.)

С целью выяснения, является ли выше λ-точки (273°) вращение анионов NO_3^- в кристалле $NaNO_3$ (I) свободным, исследован ИК-спектр поглощения кристалла I в области 3000—5000 $см^{-1}$ при т-рах 20, 270, 302° и ИК-спектр расплава (т. пл. 305°). ИК-спектр кристаллич. I выше и ниже λ-точки содержит четыре полосы: 3125, 3472, 3817 и 4115 $см^{-1}$. В спектре расплава имеется одна полоса 3472 $см^{-1}$. Частоты 3125, 3817 и 4115 $см^{-1}$ отнесены к суммарным и разностным частотам вал. кол. иона NO_3^- (2810 $см^{-1}$) и частотам решетки кристалла (315 и 692 $см^{-1}$). Форма полос при переходе через λ-точку не меняется. В соответствии с этим автор заключает, что выше точки фазового перехода второго рода анионы NO_3^- кристалла I не могут свободно вращаться. Е. Никитин

63466. Инфракрасный спектр хлористого метила в области 6000 $см^{-1}$. Браун, Эдуардс (Infrared spectrum of methyl chloride near 6000 cm^{-1}. Brown Robert G., Edwards T. Harvey), J. Chem. Phys. 1958, 28, № 3, 384—388 (англ.)

Получен ИК-спектр хлористого метила в области ~ 6000 $см^{-1}$ на приборе с дифракционной решеткой

при разрешении $\sim 0,1$ *см*$^{-1}$. Разрешена тонкая вращательная структура параллельной компоненты полосы $2\nu_4$. Получены следующие мол. постоянные (в *см*$^{-1}$): $\nu_0 = 6015,56$; $B' = 0,4439$; $B'' = 0,4436$; $B'-B'' = 0,00044$; $(A'-B') - (A''-B'') = -0,0481$.
Б. Головнер

63467. **Инфракрасные спектры поглощения дейтерированных эфиров. I. Метилацетат. II. Этилацетат.** Нолин, Джонс (The infrared absorption spectra of deuterated esters. I. Methyl acetate. II. Ethyl acetate. Nolin B., Jones R.), Canad. J. Chem., 1956, 34, № 10, 1382—1391; 1392—1404 (англ.)

I. Получены ИК-спектры CH_3COOCH_3 (I), CD_3COOCH_3 (II), CH_3COOCD_3 (III) и CD_3COOCD_3 (IV). Сопоставление спектров I—IV в областях 2800—3100 и 1300—1500 *см*$^{-1}$ сделало возможным отнесение наблюдаемых частот к вал. и деф. кол. С—Н в группах CH_3—С и О—CH_3. Аналогично частоты в областях 2000—2300 и 700—1300 *см*$^{-1}$ отнесены к колебаниям CD в различных метильных группах молекул. Обнаружены 3 частоты, связанные с колебаниями скелета молекул С—(О)С—О, а именно: в спектре I 1243 и 1047 *см*$^{-1}$. При переходе от II к IV 1-я и 2-я частоты монотонно повышаются от 1092, 1275 *см*$^{-1}$. Частота вал. кол. С=О при переходе от I и IV монотонно смещается от 1748 к 1740 *см*$^{-1}$.

II. Сопоставлены ИК-спектры $CH_3COOCH_2CH_3$ (V), $CH_3COOCD_2CH_3$ (VI), $CH_3COOCH_2CD_3$ (VII), $CD_3COOCH_2CH_3$ (VIII), $CH_3COOCD_2CD_3$ (IX), $CD_3COOCD_2CH_3$ (X), CD_3COOCH_2—CD_3 (XI) и $CD_3COOCD_2CD_3$ (XII). В областях 1300—3500 и 700—2300 *см*$^{-1}$ большинство наблюдаемых частот отнесено к вал. и деф. кол. С—Н или соответственно С—D метильных и метиленовых групп. При переходе от V к XII частота вал. кол. С=О монотонно уменьшается с 1742 до 1737 *см*$^{-1}$, а частота основного скелетного колебания повышается с 1235 (V) до 1275 *см*$^{-1}$ (XII).
Е. Егоров

63468. **Синтезы и инфракрасные спектры α,β-ненасыщенных β-кетоаминов и их внутрикомплексных соединений с медью. Холцкло, Колман, Алайр** (Syntheses and ifrared spectra of α,β-unsaturated-β-ketoamines and their copper chelates. Holtzclaw Henry F., Jr, Collmann James P., Alire Richard M.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 5, 1100—1103 (англ.)

Получены ИК-спектры 4-амино-3-пентен-2-она (I), 4-метиламино-3-пентен-2-она, 4-анилино-3-пентон-2-она и 1-фенил-3-амино-2-бутен-1-она и их внутрикомплексных соединений с медью. Частоты в области 3000 *см*$^{-1}$ относятся к вал. кол. N—Н и О—Н, отделить которые не удается. У I в отличие от остальных в-в наблюдается полоса вал. кол. С=О при 1700 *см*$^{-1}$, что указывает на наличие некоторой доли кето-формы. У всех лигандов есть полоса в области 1610—1630 *см*$^{-1}$, относящаяся к группе С=О, образующей водородную связь, и исчезающая при комплексообразовании. Во внутрикомплексных соединениях есть полосы при 1570—1590 и 1500 *см*$^{-1}$, которые могут относиться к С=С, С=N или С=О, участвующей во внутрикомплексной связи. Полосы вал. кол. металл-лиганд не найдены и лежат, по-видимому, в области < 650 *см*$^{-1}$.
М. Дяткина

63469. **Измерение частот и интенсивностей линий сверхтонкой структуры CH_3J (переход $J=0 \rightarrow 1$).** Барчуков А. И., Басов Н. Г., Оптика и спектроскопия, 1958, 4, № 4, 532

Измерены частоты и абс. интенсивности линий сверхтонкой структуры микроволнового спектра молекулы $C^{12}H_3J^{127}$.
Т. Ребане

63470. **Парамагнитная релаксация солей в состоянии 6^1S.** Сугихара, Буссэйрон кэнкю, 1957, № 105, 55—61 (японск.)

63471. **Сверхобмен в хлороиридате аммония. Гриффитс, Оуэн, Парк, Партридж** (Superexchange in ammonium chloroiridate. Griffiths J. H. E., Owen J., Park J. G., Partridge M. F.), Phys. Rev., 1957, 108, № 5, 1345—1346 (англ.)

Методами парамагнитного резонанса, в области 20—2° К, определены параметры изотропных и анизотропных обменных взаимодействий в куб. кристалле $(NH_4)_2IrCl_6$.
У. К.

63472. **Спектрометр для исследования парамагнитного резонанса. Изучение свободных радикалов в углях и облученных γ-лучами веществах. Иберсфельд** (Spectromètre pour résonance paramagnétique. Étude des radicaux libres dans les substances irradiées (Rayons γ) et les charbons. Uebersfeld Jean), Ann. phys., 1956, 1, mars-avr., 395—461 (франц.)

Реферируемая работа — докторская диссертация. Приведена теория спектроскопа для наблюдения парамагнитного резонанса (ПР) и описано его устройство. Исследован ПР в облученных нейтронами и γ-лучами стеклах, облученных γ-лучами высокомолекулярных органич. полимерах, а также в аминокислотах и естественных и искусств. углях (сахарах). В стеклах, облученных потоком нейтронов (γ-лучи дают качественно тот же результат), наблюдается линия ПР шириной $\Delta H = 45 \pm 7$ *гс* с $g = 2,002 \pm 0,005$. Число парамагнитных центров (ПЦ), определенное по интенсивности I линии ПР при потоке, равном 10^{15} нейтронам на 1 *см*^{2}, составляло 10^{18} (на 1 *г* стекла) в пирексе, плавленом кварце, боросиликатном кроне, кроне, плотном кроне с барием и $2 \cdot 10^{17}$ в легком флинте. В плотном флинте ПР не обнаружен. Число ПЦ увеличивается с дозой облучения, и при потоке 10^{16} нейтронов на 1 *см*^{2} наступает насыщение: при дальнейшем увеличении потока I не изменяется. ΔH не изменяется от дозы. Во всех облученных стеклах не обнаружено заметного изменения числа ПЦ со временем (1 год), но наблюдается исчезновение ПР при нагревании до 200°. Присутствие Pb в стеклах уменьшает число ПЦ. Автор объясняет ПР наличием свободных радикалов (R), образующихся в стеклах при облучении. В облученных γ-лучами высокомолекулярных органич. полимерах стабильность ПЦ во времени существенно зависит от типа полимера: чем тверже полимер, тем стабильнее ПЦ. В политене, полистироле, рильсане и найлоне наблюдается линия поглощения с $g = 2,003 \pm 0,005$ и $\Delta H = 50$ *гс*; в плексигласе — триплет с относительными интенсивностями 1 : 2 : 1 и расстоянием от центрального пика до боковых пиков 25 *гс*. Число ПЦ во всех этих полимерах $\sim 10^{17}$, а время их жизни изменяется от нескольких часов для политена и найлона до 15 дней для плексигласа. Аналогичные линии наблюдаются в аминокислотах: гликоколе, лейцине, норлейдине, орнитине, аргинине, серине, треонине — одиночные линии с $\Delta H = 40 \pm 10$ *гс*, в лизине и пролине — триплет с расщеплением 25 *гс*. В цистеине, гомоцистеине, тиронине и антраниловой к-те ПР не обнаружен. Стабильность ПЦ в аминокислотах изменяется от нескольких дней до нескольких месяцев и от размера кристаллов: она больше для крупных кристаллов. В облученных сахарах: глюкозе, маннозе, галактозе, левулозе, мальтозе, лактозе, сахарозе и инулине, наблюдаются идентичные одиночные линии с $g = 2,003 \pm 0,005$, $\Delta H = 40$ *гс*. Интенсивность линий соответствует 10^{18} ПЦ на 1 *г* сахара. Автор приходит к выводу, что ПР во всех облученных органич. в-вах обусловлен свободными радикалами, образующимися при облучении за счет разрыва связей С—С или С—N. Триплет обусловлен взаимодействием неспаренного электрона (НЭ) с протонами. Детально анализируются возможности ПР для

определения локализации НЭ путем изучения сверхтонкой структуры. По уширению линий делается заключение о частичной примеси *P*-состояния к *S*-состоянию НЭ в сахарах. В искусств. и естественных углях наблюдаются одиночные линии с $g = 2{,}002 \pm \pm 0{,}002$, $\Delta H = 8 \div 10$ *гс*. Установлены следующие закономерности ПР в углях. 1. *I* линии ПР увеличивается с увеличением содержания углерода и уменьшением содержания кислорода и летучих в-в. 2. В обугленных сахарах *I* зависит от т-ры обугливания, достигает максимума при $\sim 500°$, равна нулю при т-рах $> 600°$. 3. Форма линии ПР лоренцова для всех углей. 4. ΔH уменьшается с увеличением числа ПЦ в углях. На основании анализа этих закономерностей, а также на основании исследований ПР в обугленных сахарах в присутствии различных объемов воздуха и в вакууме сделан вывод, что ПР в углях обусловлен свободными радикалами R, число которых определяется равновесием в р-ции $R + O_2 \rightleftarrows A$, где A не является свободным радикалом. А. Маненков

63473. Парамагнитный резонанс в новых органических радикалах. Чирков А. К., Матевосян Р. О., Ж. эксперим. и теор. физ., 1957, **33**, № 4, 1053—1054

На частоте 621 *Мгц* исследовался электронный парамагнитный резонанс в пяти свободных радикалах типа (I). Приведены результаты (в следующем порядке: *g*-фактор; отношение четвертого момента кривой

X—C₆H₄—N(C₆H₅)—Ṅ—C₆H₂(NO₂)₃ I

поглощения M_4 ко второму моменту M_2; ширина кривой в *гс* между точками максим. наклона; поглощение в максимуме в относительных единицах): X—H $2{,}0042 \pm 0{,}0004$ (принято); $1{,}43 \pm 0{,}02$; $1{,}0 \pm 0{,}15$; 30; X—Cl $2{,}001 \pm 0{,}001$; $1{,}42 \pm 0{,}02$; $1{,}2 \pm 0{,}15$; 29; X—Br $2{,}002 \pm 0{,}002$; $1{,}40 \pm 0{,}02$; $2{,}2 \pm 0{,}15$; 17; X—OCH_3, $2{,}000 \pm 0{,}002$; $1{,}30 \pm 0{,}02$; $2{,}6 \pm 0{,}2$; 12; X—F $2{,}000 \pm \pm 0{,}004$; не приводится; $4{,}1 \pm 0{,}5$; 2. Поведение величины M_4/M_2 показывает, что при переходе от H к F (в вышеприведенной последовательности) обменное взаимодействие уменьшается. Л. Шекун

63474. Спектры электронного парамагнитного резонанса биологических объектов. 1. Действие ионизирующего излучения на сухие препараты аминокислот, пептидов, белков и лиофилизованных тканей. Блюменфельд Л. А., Калмансон А. Э., Биофизика, 1957, 2, № 5, 552—565 (рез. англ.)

Исследованы спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) ряда облученных сухих аминокислот, пептидов, белков и лиофилизованных тканей. Показано, что облученные аминокислоты и пептиды дают, как правило, характерные широкие линии ЭПР со сверхтонкой структурой. Высказаны предварительные соображения о строении образующихся свободных радикалов. В облученном глютатионе неспаренный электрон локализован у атома серы. Сухие белковые препараты дают после облучения очень узкие линии ЭПР весьма малой интенсивности. Неспаренные электроны в этих образованиях находятся на общемолекулярных электронных уровнях и делокализованы, по-видимому, по системам водородно-пептидных связей, идущим поперек главных пептидных цепей. Н. Федоров

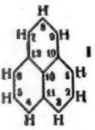
63475. Изучение гидратации ионов (сильных электролитов) с помощью ядерного магнитного резонанса. Ито, Нихон буцури гаккайси, Proc. Phys. Soc., Japan, 1957, 12, № 7, 308—309 (японск.)

63476. Ядерный магнитный резонанс в парамагнитном монокристалле MnF_2. Шулман, Яккарино (Nuclear magnetic resonance in paramagnetic MnF_2. Shulman R. G., Jaccarino V.), Phys. Rev., 1957, **108**, № 5, 1219—1231 (англ.)

Наблюдался ядерый магнитный резонансный спектр ядер F^{19} в парамагнитных монокристаллах MnF_2 при т-рах от 68 до 300°К. Смещение резонансных линий от предвычисленного поля составляло $\sim 8\%$. Наблюдались 2 разделенные резонансные линии, соответствующие двум различным положениям ядер F в элементарной ячейке. Как смещение, так и величина расщепления линии являются функцией магнитного поля, т-ры и ориентации кристалла. С возрастанием т-ры ширина линии возрастает от 25 до 42 *э*. Полученные данные объясняются в предположении существования малой доли ковалентной связи F^- с парамагнитным ионом Mn^{2+}. Электроны иона F^- в каждой связи имеют $(0{,}48 \pm 0{,}02)\%$ 2*s*-характер. Обсуждаются вклады $2p_\sigma$- и $2p_\pi$-орбит и рассматривается влияние «примеси» ковалентной связи на упорядочение дальнего порядка и на сверхобменный механизм. При т-ре Нееля T_n ($68 \pm 1°$ K) резонансные линии внезапно исчезают. Описаны попытки наблюдения резонанса при низких т-рах. Из резюме авторов

63477. Свободный радикал из 1-H-бензнафтена. Сого, Накадзаки, Калвин (Free radical from perinaphthene. Sogo Power B., Nakazaki Masao, Calvin Melvin), J. Chem. Phys. 1957, **26**, № 5, 1343—1345 (англ.)

Спектр протонного резонанса в свежем р-ре 1-H-бензнафтена в CCl_4 хорошо разрешается и показывает наличие двух неэквивалентных винильных протонов метиленовой группы и шести ароматич. протонов. Простояв несколько часов на воздухе, р-р на поверхности желтеет, протонный спектр размывается, и в окрашенной части р-ра наблюдается электронный парамагнитный резонанс, отсутствующий в бесцветной части.



Спектр парамагнитного реоэнанса не изменяется в течение нескольких месяцев. Он представляет собой септет с отношением интенсивностей 1 : 6 : 15 : 20 : 15 : : 6 : 1 и расщеплением 7,3 *гс*. Каждая из компонент септета расщеплена на 4 линии с отношением интенсивностей 1 : 3 : 3 : 1 и расщеплением 2,2 *гс*. Такой спектр отвечает свободному радикалу (I) (СР), который может получиться из 1-H-бензнафтена при удалении одного атома водорода. Неспаренный электрон взаимодействует с протонами в положении 1,3,4,6,7,9 сильнее, чем с протонами в положении 2,5,8. Авторы отмечают, что сверхтонкие расщепления в излученном ими СР больше, чем в заряженных ароматич. СР, что объясняется, видимо, различием в характере π—σ-взаимодействия. Л. Шекун

63478. К молекулярной теории диэлектрической поляризации. Мандел, Мазур (On the molecular theory of dielectric polarization. Mandel M., Mazur P.), Physica, 1958, **24**, № 2, 116—128 (англ.)

В общем виде проведено статистич. рассмотрение статич. диэлектрич. поляризации среды, молекулы которой обладают поляризующимися моментами: обобщающее результаты всех известных работ в этой области. И. Фишер

63479. Упрощенное выражение для молярной поляризации растворенного вещества. Аллен (A simplified expression for the molar polarization of solutes. Allen Kenneth A.), J. Phys. Chem., 1958, **62**, № 3, 363—364 (англ.)

Предложено упрощенное выражение для мол. поля-

ризации растворенного в-ва при бесконечном разбавлении (P_2), основанное на линейной зависимости функции $(\varepsilon_{12}-1)/(\varepsilon_{12}+2)$ и плотности d от кон-ции. В предположении, что $(\varepsilon_{12}-1)/(\varepsilon_{12}+2) = (\varepsilon-1)/(\varepsilon+2) + ax_2$ и $d_{12} = d_1 + bx_2$, где x_2 — мол. доля растворенного в-ва, после преобразования получают выражение $P_2 = P_1M_2/M_1 + (aM_1 - bP_1)/d_1$; это выражение эквивалентно предложенному ранее (Halverstadt I. F., Kumler W. D., J. Amer. Chem. Soc., 1942, **64**, 2988), но более удобно для расчета. М. Луферова

63480. **Молекулярная структура и диэлектрические свойства органических соединений. Ли Ши-цзинь**, Хуасюэ тунбао, 1957, № 3, 13—19 (кит.)

63481. **Электрический момент амидной группы. I. Условия для определения точного значения мнимого момента в растворе. Шнобл, Легар** (Elektrický moment amidové skupiny. I. Podmínky pro stanovení přesné hodnoty zdánlivého momentu v roztoku. Šnobl Dobroslav, Lehar Ladislav), Chem. listy, 1957, 51, № 9, 1608—1613 (чешск.); Collect. czechosl. Chem. commun., 1958, **23**, № 2, 172—178 (нем.; рез. русск.)

Обсуждены причины несовпадения литературных данных относительного дипольного момента амидной группы. Самыми вероятными причинами авторы считают небольшую растворимость амидов в бензоле, их ассоциирование даже в весьма разб. р-рах, применение р-рителей, способных образовывать водородные мостики с амидами, и применение водусодержащего C_6H_6. Для точного измерения значений дипольного момента необходимо пользоваться р-рителем, в котором исключена возможность образования водородных мостиков с амидами и содержание воды не превосходит 0,001%. Точность измерения должна быть не менее одного порядка выше обычной. Luboš Matoušek

63482. **Стереохимическое исследование в ряду дифенилметана. Сообщение V. К вычислению теоретических дипольных моментов симметричных и несимметричных замещенных β,β,β-трихлор и β,β-дихлор-*α,α-бис*-арилэтана и -этена. Римшнейдер, Коэн** (Stereochemische Untersuchungen in der Diphenylmethan-Reihe. V. Mitt.: Zur Berechnung von theoretischen Dipolmomenten von symmetrisch und unsymmetrisch substituierten β,β,β-Trichlor-bzw. β,β-Dichlor-α,α-bis-aryl-äthanen bzw.-äthenen. Riemschneider R., Cohnen W.), Z. Naturforsch., 1957, **12b**, № 12, 803—808 (нем.)

Выведена ф-ла для расчета среднего квадрата дипольного момента (μ) симметрич. и несимметрич. замещенных β,β,β-трихлор- и β,β-дихлор-α,*α-бис*-арилэтана (I) и -этена (II), учитывающая свободное вращение. Приведены различные случаи применения этой ф-лы для некоторых замещенных I и II. Рассчитанные μ сравниваются с μ опытными, полученными ранее (сообщение IV, РЖХим, 1958, 10362). М. Л.

63483. **Электрические дипольные моменты 1,2-5,6-дибензоциклооктадиена и *о*-ксилола. Рандалл, Саттон** (The electric dipole moments of 1 : 2-5 : 6-dibenzocyclooctadiene and *o*-xylene. Randall E. W., Sutton L. E.), J. Chem. Soc., 1958, March, 1266—1269 (англ.)

С целью изучения строения 1,2-5,6-дибензоциклооктадиена (I) в р-ре измерены при 25° в бензоле дипольные моменты I и (для сравнения) *о*-ксилола, соответственно равные 0,50—0,60 и 0,54 *D*. Опытные и расчетные данные указывают, что 25—35% I в р-ре существует в виде полярного *цис*-изомера. Равновесие между полярными и неполярными формами устанавливается быстро; изменений поляризации со временем не наблюдается; миним. промежуток времени между приготовлением р-ра и 1-м наблюдением равен ~5 мин. *E*(акт.) процесса установления равновесия не превосходит 15—20 *ккал/моль*. М. Луферова

63484. **Магнетохимия диамагнитных соединений и роль поляризационного парамагнетизма. Дорфман Я. Г.**, Изв. АН СССР. Сер. физ., 1957, **21**, № 6, 817—820

Пренебрежение поляризационным парамагнетизмом ($\chi_{\text{п}}$) приводит к неправильным представлениям о роли отдельных атомов, ионов и радикалов в диамагнитной восприимчивости соединения. $\chi_{\text{п}}$, связанный с искажением шаровой симметрии иона, может проявляться даже в солях при изменении характера симметрии кристаллич. поля. Отклонения от аддитивности восприимчивостей ряда твердых р-ров: KCl — KBr, NaCl — KCl, NaBr — KBr (Bhatnagar S. S., Kapur P. L., J. Industr. Chem. Soc., 1932, **9**, 347), автор склонен отнести за счет наличия $\chi_{\text{п}}$. Еще больше роль $\chi_{\text{п}}$ в магнетохимии неполярных диамагнитных молекул. На примере CCl_4 показано, что магнетохим. система Паскаля, где $\chi_{\text{п}}$ явно не учитывается, а только скрыто подразумевается в «конститутивных» поправках (λ_i), не дает удовлетворительного совпадения с опытом. Высказано предположение, что тетраэдрич. симметрия CCl_4, CBr_4, CJ_4 нарушается колебаниями ядер. Поэтому абс. значение мол. восприимчивости должно расти с понижением т-ры. Таким образом λ_i может зависеть от т-ры. В. Белова

63485. **Влияние циклизации силоксанов на диамагнитную восприимчивость. Матхур** (Effect of cyclization of siloxanes on the diamagnetic susceptibility. Mathur R. M.), Chemistry and Industry, 1957, № 33, 1125 (англ.)

Измерена методом Гуи диамагнитная восприимчивость ряда кремнийорганич. соединений. Получены следующие значения — χ_M ($\cdot 10^6$); $CH_3[(CH_3)_2SiO]Si(CH_3)_3$ 118,9; $CH_3[(CH_3)_2SiO]_6Si(CH_3)_3$ 351,1; $[(CH_3)_2SiO]_3$ 140,7; $[(CH_3)SiO]_4$ 187,4; $(C_6H_5)_2Si(OH)_2$ 131,6; $[(C_6H_5)_2SiO]_3$ 364,1; $[(C_6H_5)_2SiO]_4$ 485,3. Циклизация вызывает лишь незначительное увеличение диамагнитной восприимчивости группы R_2SiO. Это, в согласии с хим. данными, указывает на незначительность нарушения электронной оболочки при циклизации. Д. Б.

63486. **Парамагнитная восприимчивость некоторых солей никеля. Хасэда, Датэ** (The paramagnetic susceptibility of some nickel salts. Haseda Taiichiro, Date Muneyuki), J. Phys. Soc. Japan, 1958, **13**, № 2, 175—178 (англ.)

Мостиковым методом с использованием частоты 90 *гц* измерены в интервале 1,40—290° К магнитные восприимчивости порошкообразных образцов $NiCl \cdot 6H_2O$ (I), $Ni(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ (II), $NiK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (III) и $NiSiF_6 \cdot 6H_2O$ (IV). Для I ниже 5° К характерно отсутствие температурной зависимости $\chi_{моль}$. Парамагнитный резонанс в этой соли при 9800 и 18 000 *Мгц* не обнаружен. Кривая зависимости $1/\chi_{моль}$ от *T* для II и III при самых низких т-рах становится более плоской. Для IV этого не наблюдается. Эксперим. данные объясняются большими отклонениями кристаллич. поля от кубич. симметрии, особенно для I. Если *D* и *E* суть аксиальная и ромбич. составляющие кристаллич. поля, то аномальное поведение I можно объяснить, предположив *D* и *E* для I в ~20 раз бóльшим, чем для II и III. Для IV выводы авторов неприменимы, так как на Ni^{2+} воздействует кристаллич. поле тригональной симметрии ($E = 0$). В. Белова

63487. **Динитродифенилокись азота, азотно-кислородный радикал с Σ — П-переходом. Вагенкнехт** (Dinitro-diphenyl-stickstoffoxyd, ein Stickstoff-Sauerstoff-Radikal mit Σ-П-Übergang. Wagenknecht Friedrich), Z. phys. Chem. (BRD), 1958, **14**, № 1-2, 106—112 (нем.)

Исследование магнитных свойств радикала n-$NO_2C_6H_4$ — NO — $C_6H_4NO_2$-n (I), проведенное ранее (Cambi L., Szegoe L., Reale Istituto Lombardo di Scienze e Lettere, Rendic., 1 33, **66**, 439; Cambi L., Gazz. chim. ital., 1933, **63**, 579), показало, что в области 193—343° K I ведет себя как молекула NO_2 в $^3\Sigma_{1/2}$-состоянии. Восприимчивость примерно следует закону Кюри и $\mu_{эф} = 1{,}73\ \mu_B$, т. е. отвечает одному неспаренному электрону. При 84° K $\mu_{(эф)} = 1{,}343\ \mu_B$. По мнению автора, I при $<$187° K проявляет магнитные свойства терморадикала NO. В основном состоянии $^2\Pi_{1/2}$ молекула NO диамагнитна, а в возбужденном $^2\Pi_{3/2}$-состоянии парамагнитна. Энергия возбуждения 345,54 *кал / моль*$^{-1}$. Переход из одного состояния в другое теоретически происходит при 187° K. Расчет показывает, что для терморадикалов типа NO кол-во молекул в парамагнитном $^2\Pi_{3/2}$-состоянии может изменяться от 0% при 0° K до 28,29% при 187° K. В. Белова

63488. Дисперсия в инфракрасной области вблизи линии $R(2)$ полосы первой гармоники хлористого водорода. Леге (Dispersion infrarouge au voisinage des raies $R(2)$ de la bande première harmonique de l'acide chlorhydrique. Legay François), Rev. optique, 1958, **37**, № 1, 11—17 (франц.; рез. англ.)

С помощью интерферометра Майкельсона и спектрометра с решеткой и охлаждаемым приемником из PbS промерена дисперсия газообразного HCl в области 3715—5730 *см*$^{-1}$. Полученные данные использованы для вычисления матричного элемента перехода $0 \to 2 \mid R^{02} \mid ^2 = 6{,}18 \cdot 10^{-5} D^2$. Проведен анализ влияния ширины щели спектрометра на точность результатов. Г. Денисов

63489. Показатели преломления и плотности в гомологических рядах углеводородов. Теоретическое значение эмпирических соотношений Смиттенберга и Мульдера. Губерт, Шульце (Die Brechzahlen und Dichten innerhalb homologer Kohlenwasserstoffreihen. Theoretische Deutung der empirischen Beziehungen von J. Smittenberg und D. Mulder. Hubert H. J., Schultze Gg R.), Z. Elektrochem., 1957, **61**, № 9, 1261—1270 (нем.)

Ранее эмпирически установлено (Smittenberg. J., Mulder D., Recueil., trav. chim., 1948, **67**, 813, 826), что показатели преломления и плотности углеводородов связаны соотношениями типа $n\,(d) = n_\infty\,(d_\infty) - K\,/\,(x+z)$, где n_∞ и d_∞ соответствуют значениям показателей преломления и плотностей для гипотетич. углеводородов с бесконечно большой цепью атомов, x — число углеродных атомов, а K и z — константы. Исходя из ф-лы Лоренца — Лоренца и объемно-хим. представлений, авторы теоретически вывели то же самое ур-ние и вычислили для него значения постоянных n_∞, d_∞, K и z. Сравнение теоретически рассчитанных по этому ур-нию и экспериментально измеренных показателей преломления и плотностей показало, что среднее отклонение, как правило, не превышает нескольких единиц четвертого десятичного знака. С. Бацанов

63490. Изучение зависимости оптической активности от химического строения. Часть XLVII. Вращательная дисперсия *d*-камфар-β-сульфонилметоксифениламидов (*о*-, *м*- и *п*-) и *d*-камфар-β-сульфонилэтоксифениламидов (*м*- и *п*-). Сингх, Верма (Studies on the dependence of optical activity on chemical constitution: Part XLVII. The rotatory dispersion of *d*-camphor-β-sulphonyl-methoxy-phenylamides (*o*-, *m*- & *p*) & *d*-camphor-β-sulphonylethoxy-phenolamides (*m*- & *p*-). Singh Bawa Kartar, Verma Shiva Mohan), J. Scient. and Industr. Res., 1957, **BC16**, № 11, B493—B496 (англ.)

Приведены таблицы результатов измерений оптич. вращательной способности [α] *о*-, *м*- и *п*-*d*-камфар-β-сульфонилметоксифениламидов (М) и *м*- и *п*-*d*-камфар-β-сульфонилэтоксифениламидов (Э) (орто-модификация Э оказалась нерастворимой). Измерения проводились при $t°$ 35° C в интервале длин волн от 4358 до 6708 А. [α] каждого в-ва измерялась в семи различных р-рителях: в метиловом спирте (I), этиловом спирте (II), ацетоне (III), пиридине (IV), этилацетате (V), хлороформе (VI) и бензоле (VII). С ростом диэлектрич. постоянной р-рителя [α] уменьшалась во всех случаях, за исключением *о*-М, где $[\alpha]^{35}_{5461}$ в IV больше, чем в V и в I больше, чем в II. Дисперсия [α] во всех случаях хорошо описывалась одночленным ур-нием Друде $k/\lambda^2 - \lambda_0^2$ со следующими значениями λ_0 (в А): *о*-М: **I** 2893, **II** 2787, **III** 2707, **IV** 2823, **V** 3074, **VI** 2302, **VII** 2272; *м*-М: **I** 3214, **II** 3228, **III** 3046, **IV** 2776, **V** 2800, **VI** 2452, **VII** 2402; *п*-М: **I** 2975, **II** 2938, **III** 2830, **IV** 2995, **V** 2530, **VI** 2584, **VII** 2449; *м*-Э: **I** 3035, **II** 3003, **III** 2766, **IV** 2674, **V** 3007, **VI** 2262, **VII** 2282; *п*-Э: **I** 3000, **II** 2972, **III** 2892, **IV** 2793, **V** 2803, **VI** 2484, **VII** 2433. В р-рителях с малой диэлектрич. постоянной **VI**, **VII** λ_0 меньше, что указывает на преобладание роли электронных переходов в насыщ. группах над низкочастотным переходом кетонной группы. Часть XLVI, см. РЖХим, 1958, 52699. Э. Бютнер

63491. О вращательной дисперсии протеина и ДНК. Муракамн (On the rotatory dispersion of protein and DNA. Murakami Hideo), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 6, 1231—1237 (англ.)

Исходя из развитой Фитсом и Кирквудом теории (РЖХим, 1956, 77331, РЖХимБх, 1957, 14047), автор получает общую ф-лу для дисперсии оптич. вращательной способности молекулы, состоящей из N асимметрично расположенных одинаковых групп: $[M]_\lambda = \sum_\sigma \lambda^2 \times k_{\sigma,\sigma} / (\lambda^2 - \lambda_\sigma^2)^2 + \sum\sum_{\sigma \neq \tau} \lambda^2 k_{\sigma,\tau} / [(\lambda^2 - \lambda_\sigma^2)(\lambda^2 - \lambda_\tau^2)] + \sum_{i=1}^{N} \sum_\sigma k_\sigma^{(i)} / (\lambda^2 - \lambda_\sigma^2)$. 1-й член представляет собой вращательную дисперсию, возникшую в результате взаимодействия одинаковых электронных переходов различных групп, и исчезает при наличии плоскости или центра симметрии во взаимном расположении групп; второй член — вклад взаимодействия разных электронных переходов различных групп в оптич. активности — при этом не исчезает. Последний член есть вращение, возникающее за счет движения каждого отдельного электрона в асимметрическом поле: $k_\sigma^{(i)} = [24Ne^2(n^2+2)/3m_e^2hc^3\nu_{\sigma 0}] \times (\mathbf{p}_{0\sigma}^{(i)}, \mathbf{I}_{\sigma 0}^{(i)})$, где $\mathbf{p}_{0\sigma}$ — матричный элемент оператора импульса, $\mathbf{I}_{\sigma 0}$ — момента импульса. При учете только диполь-дипольного взаимодействия групп $k_{\sigma,\tau} = f_\sigma f_\tau \times 27Ne^4 (n^2 + 2) / 3\pi^2 m_e^2 c^4 \cdot \sum_{i \neq k=1}^{N} (\mathbf{e}_\sigma^{(i)} T_{ik} \mathbf{e}_\tau^{(k)}) \mathbf{R}_k \times [\mathbf{e}_\sigma^{(i)}, \mathbf{e}_\tau^{(i)}]$, где f_σ — сила осциллятора полосы σ; $\mathbf{e}_\sigma^{(i)}, \mathbf{e}_\tau^{(k)}$ — соответствующие орты; T_{ik} — оператор диполь-дипольного взаимодействия. Для качеств. описания вращательной дисперсии протеинов автор пренебрегает одноэлектронным эффектом и полагает, что основной вклад во вращательную дисперсию $[M]_\lambda$ вносит одна наиболее длинноволновая полоса поглощения λ_e, а все остальные полосы расположены так далеко, что можно считать $\lambda^2 - \lambda_\sigma^2 \approx \lambda^2$. Тогда $[M]_\lambda = \lambda^2 k_e / (\lambda^2 - \lambda_e^2)^2 + k_m / (\lambda^2 - \lambda_e^2) + k_n / \lambda^2$. Здесь последний член есть малая поправка на оптич. активность коротковолновых полос поглощения, $k_m = \Sigma\sigma k_{e,\sigma}$; $k_e = k_{e,e}$; $k_n = \Sigma\sigma k_{\sigma\sigma}$. $[M]_\lambda$ природных протеинов хорошо описывается первым членом при $\lambda_e = 1900$A. С ростом денатурации, т. е. с разрушением спиральной структуры, величина первого

члена уменьшается и $[M]_\lambda$ коротких полипептидов хорошо представляется простым соотношением Друде с $\lambda_c = 1900$А. Таким образом, оказывается, что за $[M]_\lambda$ ответственна главным образом $\pi \to \pi^*$-полоса (λ макс.) = = 1850А) в плоской пептидной группе, а не край полосы около 2650А, как считалось ранее, когда $[M]_\lambda$ пытались интерпретировать только одним членом $k/(\lambda - \lambda_e^2)\cdot[M]_\lambda$; ДНК также описывается первым членом, если принять λ_e равной 1370А. Оптически активная в простых нуклеотидах полоса 2650А является совокупностью двух переходов: слабого $n \to \pi^*$ и сильного $\pi \to \pi^*$. Оптич. активность этой полосы является одноэлектронным эффектом, связанным с переходом $n \to \pi^*$. Автор показывает, что взаимное расположение и структура четырех пуриновых и пиримидиновых оснований, составляющих двойную спираль ДНК, таково, что суммарное вращение за счет $n \to \pi^*$-переходов в аденине, тимине, гуанине и цитозине близко к нулю. Поэтому полоса 2650А практически не вносит вклада во вращательную дисперсию ДНК.

Э. Бютнер

63492. **Инфракрасная спектроскопия и оптическая вращательная дисперсия цеина, пшеничной клейковины и глиадина. Кречмер** (Infrared spectroscopy and optical rotatory dispersion of zein, wheat gluten and gliadin. Kretschmer Carl B.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 12, 1627—1631 (англ.)

Исследованы изменения в ИК-спектре от 2 до 15 μ у трех протеинов: цеина (I), пшеничной клейковины (II) и глиадина (III), — происходящие при переходе от α- к β-конфигурации. Вопреки Бамфорду (Bamford C. H. и др., Nature, 1949, 164, 751), разницы в спектрах недеформированных пленок **I**, полученных из четырех различных р-ров, не обнаружено. Сравнение спектров недеформированных и вытянутых пленок всех трех протеинов указало на преобладание β-конфигурации в вытянутой пленке. Индикатором оказался дихроизм и частота 2-й амидной полосы 1520 *см*$^{-1}$; α-конфигурации соответствуют на ~ 30 *см*$^{-1}$ более высокие частоты. Частота 1-й амидной полосы 1658 *см*$^{-1}$ оказалась не связанной с изменение конфигурации и обычной для α-формы. Нагрев пленки **I** снижал эту частоту до 1630 *см*$^{-1}$. При вытягивании эффект исчезал. У других протеинов его не наблюдалось. Частота полосы 4600 *см*$^{-1}$ также оказалась нечувствительной к α — β-переходу, хотя ее дихроизм указывал на преобладание β-формы в вытянутых пленках. Наиболее чувствительным индикатором α—β-перехода оказались положения и интенсивность полос 1220—1350 *см*$^{-1}$, характерных для пептидной группы. При увеличении доли β-конфигурации вследствие любых воздействий (вытягивание, отсортировка менее растворимых фракций) поглощение в области 1220—1240 *см*$^{-1}$ сильно возрастало по сравнению с поглощением в области 1260—1350 *см*$^{-1}$. Преобладание β-конфигурации в этих случаях было подтверждено измерениями дисперсии оптич. вращательной способности.

Э. Бютнер

63493. **Спектральные и стереохимические исследования с дейтерированными циклогексанами. Кори, Хауэлл, Бостон, Янг, Снин** (Spectral and stereochemical studies with deuterated cyclohexanes. Corey E. J., Howell M. Gertrude, Boston Alma, Young Richard L., Sneen Richard A.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 19, 5036—5040 (англ.)

С помощью ИК-спектров в области вал. кол. C — D изучена ориентация дейтерия, введенного в циклогексановое кольцо производных холестана и фенилциклогексана. Найдено, что полосы C — D в 3β-дейтерохолестане расположены у 2155 и 2177 *см*$^{-1}$, а у α-эпимера при 2154 и 2129 *см*$^{-1}$. Гемзамещенный 3,3-дидейтерохолестан может быть обнаружен по двум полосам: 2104 и 2187 *см*$^{-1}$. В ИК-спектре *транс*-1-дейтеро-4-фенилциклогексана частота C — D найдена у 2171 *см*$^{-1}$, а в его *цис*-изомере — у 2158 *см*$^{-1}$. Таким образом, экваториальные и аксиальные эпимеры легко различаются по области C — D-колебаний как в простых, так и сложных соединениях, при этом высокочастотная полоса отвечает экваториальному эпимеру. Возможно, что появление двух частот в спектрах холестанов связано с поворотной изомерией. Полученные данные позволили рассмотреть стереохим. ход некоторых р-ций. Напр. Δ^5-холестен и 3,5-циклохолестан, полученные восстановлением холестерилтосилата $LiAlH_4$ в неполярной среде (эфире), могли образоваться или путем р-ции катиона 3,5-циклохолестерила с ионом $LiAlH_4$ или непосредственно из холестерилтосилата под действием AlH_4 в C_3 или C_6. Так как первый путь должен давать 3β-эпимер, а второй 3α-эпимер, представилось возможным по ИК-спектрам выбрать правильный механизм через катион холестерила. В работе приводятся и другие примеры. Описан синтез.

Ю. Егоров

63494. **Спектрохимическое изучение молекулярных комплексов N-оксида пиридина и его метилпроизводных с йодом. Кубота** (Kubota Tanekazu), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 2, 196—203 (японск.)

63495. **Молекулярные комплексы некоторых простых эфиров. Папоушек, Дворжакова, Шовчик** (Molekulární komplexy některých etherů. Papoušek Dušan, Dvořáková Emilie, Ševčík František), Chem. listy, 1957, 51, № 9, 1605—1607 (чешск.)

При помощи рефрактометрич. метода исследовался состав мол. комплексов анизола, *о*-анизидина, тетрагидрофурана, дибутилового и диэтилового эфиров с некоторыми фенолами и альдегидами. Во всех случаях наблюдалось мол. соотношение компонентов 1 : 1. В ряде случаев, где можно было бы предполагать образование водородных связей, указанным методом комплексы обнаружить не удалось.

Luboš Matoušek

См. также: Структура молекул: органич. 63531; по рентген. данным 63527, 63533—63535, 63842. Спектры 63551, 63630, 63846. Магнитные св-ва 63576—63581, 63583, 63756, 63844. Реакцион. способность 63674, 63759, 63790, 64036. Межмол. взаимодействие и водородная связь 63497, 63853

КРИСТАЛЛЫ

Редакторы *Э. А. Гилинская, А. Б. Нейдинг, А. Б. Шехтер*

63496. **Исследования в области окисных соединений железа. Вервей** (Onderzoekingen over oxydische ijzerverbindingen. Verwey E. J. W.), Verslag. Koninkl. nederl. akad. wet., Afd. ntuurkunde, 1957, 66, № 7, 106—110 (гол.)

Обзор структурных исследований ферритов.

Н. Туркевич

63497. **Некоторые новые рентгенографические и нейтронографические исследования водородных связей. Пепинский** (Some new X-ray and neutron studies of hydrogen bonding. Pepinsky Ray), Revs Mod. Phys., 1958, 30, № 1, 100 (англ.)

Обзор ряда в основном еще неопубликованных работ по рентгенографич. и нейтронографич. исследованию структур кристаллов, в которых встречаются следующие особенности водородных связей: 1) атомы H имеют к. ч. 3, т. е. участвуют в образовании водородных связей между тремя атомами (хлоргидрат, циклосерина, фосфат мочевины), 2) в связях O—H...O

атомы H не лежат на прямых, соединяющих атомы O ($NH_4H_2PO_4$). П. Зоркий

63498. **Рентгеновская кристаллография. Дефренн** (La radiocristallographie. Defrenne G.), Philips ind., 1958, 8, № 29, 4—7 (франц.)

Начало см. РЖХим, 1958, 3606.

63499. **О кварцевом законе погасаний. Белов Н. В.,** Кристаллография, 1958, 3, № 1, 89—90

Автор указывает, что фигурирующий в некоторых работах (РЖХим, 1958, 24031, Китайгородский А. И. Рентгенострукт. анализ. М., 1951) закон погасаний рентгеновских лучей, дифрагированных кристаллом, $h+k+l=3n$ является следствием рассмотрения ромбоэдра как примитивного параллепипеда кристаллич. решеток. По мнению автора, в подобных случаях следует начинать рентгенографич. анализ с определения периода ‖ оси 3, затем ‖ оси 2, что, напр., в случае кварца сразу привело бы к гексагон. решетке. Отмечается также, что в гексагон. сингонии четвертый индекс для обозначения ребер или точек является совершенно излишним. П. Зоркий

63500. **Взаимосвязь структуры и текстуры и свойств филлитовых минералов. Кифер** (Interaction de la structure et de la texture sur les propriétés des minéraux phylliteux. Kiffer Ch.), Bull. Soc. franç. céram., 1957, № 37, 73—85. Discuss., 85 (франц.; рез. англ., нем.)

Отмечается, что термич. устойчивость, хим. активность, расширяемость и сжимаемость, поверхностные свойства филлитовых минералов (представленных главным образом слоистыми силикатами) зависят прежде всего от таких структурных особенностей, как плотность ионной упаковки, открытое или экранированное расположение гидроксильных групп, симметрия валентных связей. Однако сопоставлять минералы по их свойствам в зависимости от структуры можно только при одинаковой степени дисперсности. Хотя макроособенности сами связаны со структурой, они в значительной мере могут изменить или даже перевернуть картину зависимости указанных свойств минералов от структурных особенностей. Б. Звягин

63501. **Распределение электронной плотности в кристаллах. Гренвилл-Уэлс** (Electron density distribution in crystals. Grenville-Wells H. J.), Revs Mod. Phys., 1958, 30, № 1, 171—172 (англ.)

Обсуждаются некоторые условия, необходимые при рентгенографич. изучении анизотропии колебаний атомов в кристаллах. Отмечается, что необходима воспроизводимость результатов с точностью до 3—5%, которая, по мнению автора, может быть достигнута при визуальной оценке интенсивностей на рентгенограммах от нескольких кристаллов. В случае невозможности осуществления 3-мерных синтезов предлагается использовать данные по рефлексам типов ***hhl, hkk, hkh, hkn, nkl, hnl*** и т. п., чтобы приблизиться к 3-мерному аспекту без существенного увеличения эксперим. работы. Указано, что ориентация эллипсоида колебаний атома может быть найдена, но не может уточняться без соответствующего изменения процесса уточнения; должны существовать определенные соотношения между тепловыми колебаниями и геометрией молекулы. Для сравнения с результатами квантовомеханич. расчетов автор предлагает использовать разностные ряды $D(xyz) = [F(\text{выч.}) - F(\text{эксп.})] \times$ $\times D_2(xyz) = F(\text{выч.}) - F(\text{теор.})$ и $D_3(xyz) = F(\text{эксп.}) -$ $- F(\text{теор.})$, где $F(\text{теор.})$ — величина структурного фактора, полученная из квантовомеханич. расчетов молекулы; построение этих рядов предложено осуществить для различных т-р. П. Зоркий

63502. **Определение фаз из новой сложной функции вероятности распределений. Пространственная группа $P\bar{1}$. Хауптман, Карл** (Phase determination from new joint probability distributions: space group $P\bar{1}$. Hauptman H., Karle J.), Acta crystallogr., 1958, 11, № 3, 149—157 (англ.)

Получена новая сложная функция вероятности распределения нормализованных структурных факторов, отличающихся от ранее рассмотренных (Hauptman H., Karle J. Solution of the phase problem. I. The centrosymmetric crystal. 1953, N — Y.) тем, что здесь фиксируются координаты атомов r_j, а векторы h_l пробегают все значения в обратном пространстве. На основе ожидаемой величины произведения структурных факторов, вытекающей из новой сложной функции вероятности, выведены более мощные ф-лы для определения знаков структурных амплитуд по их величинам. Эти вероятностные ф-лы являются обобщением ф-л, предложенных ранее для алгебраич. решения фазовой проблемы (РЖХим, 1958, 31488, 35188). Обсуждена процедура определения знаков по выведенным ф-лам с учетом точности эксперим. данных для структур, состоящих из N равных или неравных атомов. Высказано предположение, что повышенная мощность знакоопределяющих ф-л позволит уменьшить объем необходимых эксперим. данных. Т. Тархова

63503. **Графический метод решения основных неравенств Харкера — Каспера. Борисов С. В., Павлов П. В., Белов Н. В.,** Кристаллография, 1958, 3, № 1, 90—92

Показан графич. метод решения основных неравенств Харкера — Каспера: $(U_H \pm U_K)^2 \leqslant (1 \pm U_{H+K})(1 \pm U_{H-K})$, где H—тройка индексов h, k, l, K—h', k', l', $H+K$—$(h+h', k+k', l+l')$ и $(H-K)$—$(h-h', k-k', l-l')$, а U_H и т. д., соответствующие этим тройкам индексов,— «единичные» структурные амплитуды. Сущность применения указанных неравенств сводится к установлению факта, справедливы ли для каждой отобранной четверки U равенства (оба, одно, ни одного): $S_{H+K} = S_H \cdot S_K$, $S_{H-K} = S_H \cdot S_K$, в которых S_H, S_K, $S_{H\pm K}$ — знаки амплитуд U_H и т. д. Приведены графики в координатах (U_{H-K}, U_{H+K}) для соответствующих $U_H + U_K$, а также указаны области, в которых выполняются указанные знаковые соотношения. Существенным упрощением является то, что все операции по установлению знаковых соотношений производятся в одном квадранте. Графич. метод решения значительно упрощает работу и сокращает время при прямом определении знаков структурных амплитуд. П. Павлов

63504. **Измерение интенсивности рентгеновских интерференций. II. Измерения при помощи дифрактометра на поликристаллических образцах с первичным пучком, монохроматизованным отражением от кристалла. Лейневебер, Хельнер** (Zur Intensitätsmessung von Röntgeninterferenzen. II. Zählrohrgonimetermessungen an Pulverpräparaten mit Hilfe von kristallreflektierter monochromatischer Strahlung. Leineweber Günter, Hellner Erwin), Z. Kristallogr., 1957, 109, № 3, 189-203 (нем.; рез. англ.)

Фокусирующий монохроматор, расположенный в дифрактометре с фокусировкой по Бреггу — Брентано перед образцом, позволил регистрировать только $Cu\text{-}K_{\alpha_1}$-излучение. Такое разрешение получено в результате применения большого радиуса фокусирующего круга (300 *мм*) и трубки со сравнительно острым фокусом (85 μ под углом 8°). Для монохроматизации использовалась линия (101) α-кварца. Сравнение различных вариантов монохроматизации (линии (101) и (100), симметричного расположения и несимметричного) показало, что наибольшей светосилой обладает симметричный вариант с использованием отражения (101). В этом случае происходит потеря 50% излучения в сравнении со съемкой в немонохроматизированном

излучении Cu-K_{α} с Ni-фильтром. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 41569. Д. Хейкер

63505. **Применение метода Дебая — Шеррера для измерения абсолютных интенсивностей. Дакс** (Ausbau der Debye — Scherrer-Methode für die Messung absoluter Intensitäten. Dachs H.), Z. Kristallogr., 1958, 110, № 1, 47—54 (нем.; рез. англ.)

Описан метод фотографич. определения абс. интенсивностей дебаевских колец с применением дополнительного устройства к камере Дебая — Шеррера. Между диафрагмой и образцом — прессованной пластинкой, помещается фольга. Проходя через фольгу, рентгеновские лучи вызывают ее флуоресценцию (Ф). Вследствие тщательного экранирования Ф-излучение попадает на небольшую часть пленки (бо́льшую ее часть занимает дебаеграмма). Почернение S, вызываемое Ф, пропорционально общему кол-ву излучения, падающего на образец. На ту же пленку снимается относительная шкала S по методу, описанному ранее (Menzer G., Z. Naturforsch., 1947, 22, 335). Л. Милькова

63506. **Определение параметров решетки из расширенных дифракционных линий. Пайк** (Lattice parameter determination from broad diffraction lines. Pike E. R.), J. Scient. Instrum., 1958, 35, № 1, 34—35 (англ.)

Обсуждается предложенный ранее (РЖХим, 1958, 6996) метод прецизионного определения параметров решетки по расширенным дифракционным линиям. Для точного определения параметров решетки предлагается использовать свойство центроиды дифракционных линий с учетом сдвига ее из-за инструментальных факторов (ширина щели и пр.). Для наибольшей точности необходимо вводить еще поправки на вертикальное расхождение, рефракцию и дисперсию. И. Глазкова

63507. **Стандартные порошкограммы. Данные для 53 веществ. Суонсон, Гилфрич, Кук** (Standard X-ray diffraction powder patterns. Vol. 7. Data for 53 substances. Swanson Howard E., Gilfrich Nancy T., Cook Marlene I. Nat. Bur. Standards Circ., 1957, № 539, 7, 1—70 pp.) (англ.)

63508. **Рентгенографическое определение числа 3d-электронов в Cu, Ni, Co, Fe и Cr. Уэйсс, Де-Марко** (X-ray determination of the number of 3d electrons in Cu, Ni, Co, Fe, and Cr. Weiss R. J., DeMarco J. J.), Revs Mod. Phys., 1958, 30, № 1, 59—62 (англ.)

Измерены абс. значения атомных факторов рассеивания Cu, Ni, Co, Fe и Cr. Применялось излучение λ-Mo с кристаллом-монохроматором NaCl. Монокристаллич. образцы автоматически колебались с угловой скоростью $7{,}696 \cdot 10^{-4}$ рад/мин. Регистрация интенсивности велась с помощью Г.—М.-счетчика. Рассмотрено влияние шероховатости поверхности кристалла на уменьшение интегральной интенсивности отраженных лучей. Для уменьшения потерь поверхность кристаллов полировалась алмазным порошком. Принималось, что поправка на первичную экстинкцию имеет вид $1 - AK^2\lambda^2$, где A — постоянная для данного отражения и K — поляризационный фактор. $K^2 = (1 + \cos^2 2\alpha\cos^4 2\Theta)/(1 + \cos^2 2\alpha\cos^2 2\Theta)$, где α — брегговский угол монохроматизирующего кристалла. Значения f^2 с поправкой на первичную экстинкцию получены графически из экспериментально определенной зависимости f^2 от $K^2\lambda$ для λ^2 0,49; 0,709 и 09 А, при экстраполяции до $\lambda = 0$. Считалось, что влиянием вторичной экстинкции при сдвигах субзерен в металлич. монокристаллах, достигающих $\sim 1/2°$, можно пренебречь. Дисперсионная поправка не вводилась, так как для применяемых λ она невелика. Дебаевский фактор $\exp(-2M)$ рассчитан из значений характеристич. т-р, определенных по уд. теплоемкостям. Коэф. абсорбции определялись экспериментально на тонких листках. Из полученных абс. кривых атомного рассеивания была вычтена доля «оболочки Ar», рассчитанная методом самосогласованного поля для свободного атома. Разность была отнесена за счет 3d-электронов, при пренебрежении рассеиванием 4s- и 4p-электронов ввиду вытянутости их орбит. Отсюда определено число 3d-электронов: Cu 9,8 ± 0,3; Ni 9,7 ± 0,3; Co 8,4 ± 0,3; Fe 2,3 ± 0,3; Cr 0,2 ± 0,4. Д. Агеева

63509. **Дифракционные пятна и структура изогнутых металлических монокристаллов. Мерлини** (Aspect des taches, de diffraction et structure des monocristaux metalliques courbes. Merlini A.), Acta Metallurgica, 1958, 6, № 1, 19—22 (франц.; рез. англ., нем.)

63510. **Исследование системы Bi — Rh. Жданов Г. С., Журавлев Н. Н., Кузьмин Р. Н.,** Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 3, 750—755. Дискус., 776

Проведено исследование сплавов в области составов Bi_4Rh и Bi_2Rh. Получены кристаллы β-Bi_4Rh (I) и α-Bi_2Rh (II). Параметры решетки: I ромбич., a 11,4, b 9,0, c 4,2 A, ρ 10,7; II монокл., a 6,7, b 6,8, c 6,9 A, β 117° ± 2°, $z = 4$. Открыта новая группа изоморфных соединений: $CoSb_2$, α-$RhSb_2$, $IrSb_2$ и α-Bi_2Rh. По резюме авторов

63511. **Структурное изучение арсенитов кобальта. Вентрилья** (Studi strutturali sugli arseniuri di cobalto. Ventriglia Ugo), Period. mineral., 1957, 26, № 2-3, 345—386 (итал.; рез. англ.)

Интерпретированы порошкограммы продуктов, полученных в результате синтеза Co и As или разложения скуттерудита в вакууме. Для некоторых из них, напр. для CoAs и $Co_{68-85}As_{32-15}$, полностью определена структура, для других (Co_2As_5, Co_2As и Co_3As) установлены симметрия и параметры решетки и сделаны некоторые выводы о структуре. Результаты исследования позволили точно определить хим. ф-лу изученных арсенидов. Повторно изучена структура скуттерудита как с помощью методов Паттерсона и Фурье, так и с помощью геометрич. анализа и кривых интенсивности. Резюме авторов

63512. **Исследование упорядоченного сплава Ag_3Mg. Фудзивара, Хирабаяси, Ватанабэ, Огава** (Study on the ordered alloy Ag_3Mg. Fujiwara Kunio, Hirabayashi Makoto, Watanabe Denjiro, Ogawa Shiro), J. Phys. Soc. Japan, 1958, 13, № 2, 167—174 (англ.)

Одномерная антифазная доменная структура упорядоченного сплава Ag_3Mg (РЖХим, 1956, 71120), подобная Cu_3Au, подтверждена рентгенографически на моно- и поликристаллах и электронографически на напыленных тонких пленках. Проведено измерение уд. теплоемкости и электросопротивления. Результаты объяснены на основе полученной структуры сплава. Резюме авторов

63513. **Рентгеноструктурное исследование некоторых систем переходных металлов. Черкашин Е. Е., Гладышевский Е. И., Крипякевич П. И., Кузьма Ю. Б.,** Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 3, 650—653. Дискус., 654—658

Рентгенографически исследованы сплавы 8 двойных и 14 тройных систем переходных металлов. Найдены следующие соединения и твердые р-ры (ТР): ε-фаза Mn-Be, состав $MnBe_8$ при 400°, $MnBe_{3\to 13}$ при 1100°, тип $MgCu_2$, a 5,919 kX; $CrBe_{12}$, тип $ThMn_{12}$, a 7,219, c 4,186 kX; VBe_{12}, тип $ThMn_{12}$, a 7,251, c 4,186 kX; $MoBe_{12}$, тип $ThMn_{12}$, a 7,237, c 4,223 kX; $MoBe_{12+x}$, кубич. структура, a 11,60 kX; WBe_{12}, тип $ThMn_{12}$, a 7,220, c 4,224 kX; WBe_{12+x}, кубич. структура, a 11,59 kX; $TaBe_{12}$, тип $ThMn_{12}$, a 7,315, c 4,248 kX; $NbBe_2$; $NbBe_5$; $NbBe_{12}$, тип $ThMn_{12}$, a 7,357, c 4,247; Co_2MnSi, тип CsCl, a 2,827 kX;

CoMnSi; $Mn_{12}Co_3Si_5$; $Mn_3Co_3Si_2$-$Mn_{3,5}Co_{3,5}Si_3$, тип $MgZn_2$, *a* 4,738, *c* 7,452 kX; ТР на основе β-Mn (до ~50 ат. % Co, ~15 ат. % Si); ТР на основе Mn_5Si_3 (до ~25 ат. % Co); ТР на основе MnSi (до ~30 ат. % Co); $Mn_3Ni_3Si_2$-$MnNi_{1,1}Si_{0,9}$, тип $MgZn_2$, *a* 4,782, *c* 7,492 kX; NiMnSi; непрерывный ряд ТР Mn_3Si-Fe_3Si; Co_2MnGe, тип Cu_2MnAl, *a* 5,733 kX; Ni_2MnGe (приблизительный состав), тип Cu_2MnAl, *a* 5,69 kX; Co_2MnSn, тип Cu_2MnAl, *a* 5,991 kX; Ni_2MnSn, тип Cu_2MnAl, *a* 6,045 kX; ZrMnNi (переменный состав), тип $MgCu_2$, *a* 7,003—7,031 kX; $ZrV_{0,5}Ni_{1,5}$, тип *a* 6,946 kX; $Zr(Cr, Ni)_2$, ТР или тройное соединение типа $MgCu_2$; ТР Ni на основе $ZrFe_2$, ТР Ni на основе $ZrCo_2$. П. Крипякевич

63514. **Рентгеноструктурное исследование железа, окисленного водяным паром при высоких температурах. Людковская Б. Г., Сарычев Б. Л.,** Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-та азотн. пром-сти, 1957, вып. 8, 259—267

Исследованы образцы прокаленного сидерита, восстановленного H_2 при 900°. Восстановленный сидерит окислялся водяным паром при 600, 700, 800 и 900° в течение 1—12 мин. Рентгеноструктурный анализ проводится в камерах диам. 57,3 *мм* на Fe-K_α -излучении. Установлено, что при окислении в течение 1 мин. при 600° образуется двухфазная система: α-Fe и FeO. Увеличение времени контактирования с паром при той же т-ре приводит к уменьшению конц-ии α-Fe, возрастанию FeO и к возникновению фазы Fe_3O_4. При 8-минутном окислении α-Fe совсем не обнаруживается. Повышение т-ры до 700° не изменило последовательности образования фаз; конц-ия α-Fe убывает более резко, чем при 600°, и полностью исчезает при 5 мин. окисления. При 800 и 900° степень окисления Fe еще более повышается, но падение конц-ии α-Fe не такое резкое. Фаза FeO имеет параметр решетки *a* 4,28 A. При увеличении времени контактирования до 5 и 8 мин. в фазе FeO не наблюдается изменения *a*. Для Fe_3O_4 *a* 8,4 A; при увеличении времени окисления до 8—12 мин. *a* уменьшается до 8,37, что связано с дальнейшим окислением Fe_3O_4 в γ-Fe_2O_3 и образованием твердого р-ра γ-Fe_2O_3 — Fe_3O_4. Произведены вычисления размеров первичных кристаллов. Установлено, что кристаллы Fe_3O_4 вытянуты в среднем в 1,7 раза по оси *Y*. При повышении т-ры окисления от 600 до 900° размеры кристаллов Fe_3O_4 увеличиваются в 2.5 раза. Размеры кристаллов фазы FeO не претерпевают никакого изменения. Н. Раннев

63515. **Новая сверхструктура γ-окиси железа. Остерхаут, Роойманс** (A new superstructure in gamma-ferric oxide. Oosterhout G. W. van, Rooijmans C. J. M.), Nature, 1958, 181, № 4601, 44 (англ.)

На рентгенограммах (дифрактометр Норелко, λ Cu) природных синтетич. образцов γ-Fe_2O_3 обнаружены дополнительные рефлексы с Σh^2, промежуточной между 6 и 8, а также 14 отражений в интервале углов 2Θ 12—46°. Эти отражения можно проиндицировать на основе тетрагон. примитивной ячейки с $c/a = 3$ и *a* 8,33 A. Отсутствие отражений типа $00l$ с $l \neq 4n$ указывает на наличие оси 4_1 или 4_3 с трансляцией $^1/_4\, c$. Предположено, что структура построена на основе структуры шпинели с $Z = 32Fe_2O_3$ и ф. гр. $P4_1$ или $P4_3$. Положение 4 атомов Fe и 8 пустот, размещенных в 12 положениях, занимаемых в упорядоченном феррите $Fe_8[Li_4Fe_{12}]O_{32}$ атомами Li, определяются четверной винтовой осью; атомы Fe находятся в положении $4(a)$: xyz; $\bar{x}\bar{y}$, $^1/_2 + z$; $\bar{y}x$, $^1/_4 + z$; $y\bar{x}$, $^3/_4 + z$. Н. Раннев

63516. **Дефекты структуры фторида лития, облученного нейтронами: скопления «междуузельных» атомов. Ламбер, Гинье** (Imperfections de structure du fluorure de lithium irradié aux neutrons: rassemblements d'atomes interstitiels. Lambert Marianne, Guinier André), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 5, 526—529 (франц.)

Отмечается, что аномалии рассеяния рентгеновских лучей фторидом Li, облученным нейтронами, не сводятся только к эффектам под малыми углами (РЖХим, 1958, 45722). Возникает еще рассеяние в направлениях, соответствующих точкам обратной решетки, лежащим вдоль рядов [100]. Приводятся кривые интенсивности рассеяния в зависимости от угла (для точек обратной решетки, лежащих вдоль оси [100]) у образца LiF, облученного дозой $2 \cdot 10^{18}$ *нейтрон/см²* в исходном состоянии и после отжигов по 1 часу при 250, 300, 350, 400, 450 и 500°. Интенсивность быстро спадает при удалении от начала координат обратной решетки, имеет весьма малое значение (на пределе измеримости) для $s = 1/a$ (*a* — параметр решетки LiF) и снова быстро растет при приближении к узлу [200]. На кривой имеется еще небольшой пик при $s = 1,4 \cdot 1/a$. При отжиге кристалла пик сперва несколько усиливается, а затем исчезает (когда т-ра отжига превышает 350°); в то же время вся кривая интенсивности рассеяния понижается (эффект ослабляется). Рассеяние, локализованное вдоль осей [100] обратной решетки, отвечает нарушениям периодичности в расположении плоскостей (100) кристалла. Оценка по «размытию» узлов обратной решетки дает для протяженности областей с нарушенной периодичностью значения 70—160 A (в зависимости от термообработки). Нарушение периодичности связано с местным раздвиганием плоскостей (100), достигающим, согласно оценке по значению наблюдаемой интенсивности рассеяния, величины ~3A, что примерно равно атомному диаметру Li. Выдвигается гипотеза, что наблюдаемые эффекты обусловлены скоплением объединяющихся в атомные плоскости, параллельные (100), атомов Li, попавших после нейтронной бомбардировки в междуузлия. Подобные скопления известны и при распаде пересыщ. твердых р-ров (зоны Гинье — Престона). Предполагается, что избыточные атомы F улетучиваются или собираются в субмикроскопич. порах, образованных объединением вакансий. Ход кривой расчетной интенсивности рассеяния в зависимости от угла, соответствующий предложенной модели, в общем согласуется с экспериментально наблюдаемым. Б. Пинес

63517. **Распределение электронной плотности в NaCl, LiF, CaF_2 и Al. Витте, Вельфель** (Electron distributions in NaCl, LiF, CaF_2, and Al. Witte H., Wölfel E.), Revs Mod. Phys., 1958, 30, № 1, 51—55 (англ.)

Исследовано распределение $\varrho(xyz)$ в простых типах решеток на примере NaCl, LiF, CaF_2 и Al. Структурные факторы, используемые для построения карт, оценивались с максим. точностью (учет поглощения и экстинкции, использование спектрометра Брэгга с ионизационной камерой, приготовление порошковых образцов, свободных от текстуры). Функция ϱ вдоль линии Na — Cl понижается до нуля между двумя ионами, в то время как миним. плотность вдоль Li — F 0,19 электрон/A³. Однако распределение ϱ вдоль Cl — Cl и F — F аналогично (миним. значение равно соответственно 0,08 и 0,13 электрон/A³). В CaF_2 среднее ϱ между ионами F равно 0,20 в направлениях [100] и [110] и понижается до 0 в направлении [111]. Миним. плотность по линии Ca — Ca (направление [110]) равна 0,20. В Al найдено сферич. распределение ϱ, миним. плотность между атомами Al 0,208. И. Глазкова

63518. **Рентгенографическое определение структуры ScB_2. Журавлев Н. Н., Степанова А. А.,** Кристаллография, 1958, 3, № 1, 83—85

Рентгенографически (метод порошка, λ Cu) опреде-

...зеиа кристаллич. структура ScB_2, оказавшегося изоструктурным с AlB_2. Параметры гексагон. решетки: *a* 3,140, *c* 3,510; ρ 3,67. Z = 1. ф. гр. *C6/mmm*. Э. Г.

63519. **Структура β-PbO_2. Толкачев С. С.**, Вестн. Ленингр. ун-та, 1958, № 4, 152—153 (рез. англ.)

Гидротермально получены монокристаллы β-PbO_2 (тип рутила). Рентгенографически (метод колебания, λMo) подтверждена ф. гр. D_{4h}^{14}. Построением синтеза Паттерсона — Харкера вдоль [110] определен параметр *x* атома O, равный 0,308. Параметры решетки, определенные для воздушно-сухого и прогретого до 400° образцов, оказались одинаковыми в обоих случаях: *a* 4,933; *c* 3,330 kX. В координационном октаэдре все расстояния Pd — 6O равны 2,16 kX (ионная связь, так же как в α-PbO_2). Э. Гилинская

63520. **Кристаллические структуры трех новых минералов, содержащих окись ванадия. Эванс, Мрос** (The crystall structures of three new vanadium oxide minerals. Evans Howard T., Jr, Mrose Mary E.), Acta crystallogr., 1958, **11**, № 1, 56—58 (англ.)

Рентгенографически изучены минералы: хаггит $V_2O_3 \cdot V_2O_4 \cdot 3H_2O$ (I), долорезит $3V_2O_4 \cdot 4H_2O$ (II) и дуттонит $V_2O_4 \cdot 2H_2O$ (III). Параметры монокл. решетки: I *a* 12,17, *b* 2,99, *c* 4,83 A, β 98° 15′, Z = 1, ф. гр. *C2/m*; II 19,64, 2,99, 4,83 A, 103° 55′, 1, *C2/m*; **III** 8,80, 3,95, 5,96 A, 90° 40′, 2, *I 2/c*. Для определения структуры использовались проекции Паттерсона. Факторы достоверности *R*: I 0,16, II 0,22, III 0,10. Структура I образована слоями октаэдров VO_6; внутри этих слоев можно выделить зигзагообразные цепи октаэдров, подобные тем, которые ранее найдены в монтрозеите (РЖХим, 1956, 49973); слои и цепи связаны между собой водородными связями. Расстояние V — O 1,82 A. Структура II построена аналогично, за исключением того, что в слое двойные цепи октаэдров чередуются с одиночными. Структура III построена из одиночных цепей октаэдров, связывающихся в слои; однако здесь атом V сильно сдвинут от центра октаэдра, что дает расстояние V — O 1,65 A. По мнению авторов, последний факт может свидетельствовать о присутствии в структуре иона VO^{2+}. П. Зоркий

63521. **Исправление к статье: Атодзи, Липском. «Расстояние B — Cl в BCl_3». Спенсер, Липском** (Errata: Spencer Carol, Lipscomb William N.), J. Chem. Phys., 1958, **28**, № 2, 355 (англ.)

С помощью метода наименьших квадратов исправлены (РЖХим, 1958, 7007) координаты атомов Cl в структуре BCl_3. В результате уточнения атом Cl сдвинут на 0,06 A, $x = 0{,}052$, $y = 0{,}372$, $z = 0{,}25$. Ф. гр. указана $C6_3/m$ вместо $C6_3$. Э. Г.

63522. **Рентгенографическое исследование твердых растворов NaCl-$CaCl_2$. III. Влияние термической обработки на диффузное рассеяние рентгеновских лучей пластинчатыми зонами {111} и 310. Судзуки** (X-ray studies on the structures of solid solutions NaCl-$CaCl_2$. III. Influence of heat treatments on the diffuse reflexions of X-rays due to {111} and {310} plate-zones. Suzuki Kazuo), J. Phys. Soc. Japan, 1958, **13**, № 2, 179—186 (англ.)

Изложены результаты исследования влияния термич. обработки образцов твердых р-ров NaCl-$CaCl_2$ (I) на диффузное рассеяние рентгеновских лучей. Ранее (сообщение II, РЖХим, 1956, 70959) было показано, что кристаллы I содержат 2 типа пластинчатых зон (ПЗ), расположенных параллельно плоскостям {111} и {310}. В качестве образцов использованы монокристаллы твердого р-ра NaCl с 10% $CaCl_2$, которые гомогенизировались предварительно при 400°. Установлено, что ПЗ {310} устойчива только при низких т-рах, в то время как ПЗ {111} более устойчива при высоких т-рах. На рентгенограммах вращения кристалла, обработанного при 300° (несколько ниже границы растворимости на фазовой диаграмме), обнаружено, что конечные продукты распада имеют кристаллич. структуру с ориентировкой структурной модели ПЗ {111}, предполагаемой в сообщении II. На основании указанных наблюдений авторы считают, что характер изменения дифракционной картины при сравнительно низких т-рах определяется существованием неустойчивых областей ПЗ, подобных зонам Гинье — Престона в сплавах. Автор предполагает, что в случае твердых р-ров I важную роль в образовании ПЗ имеет наличие вакантных мест. Г. Гольдер

63523. **Расслаивание Mg — Al-шпинелей, пересыщенных Al_2O_3. Зальфельд, Ягодзинский** (Die Entmischung Al_2O_3 — übersättigter Mg — Al — Spinelle. Saalfeld H., Jagodzinski H.), Z. Kristallogr., 1957, **109**, № 2, 87—109 (нем.; рез. англ.)

Рентгенографически и оптически исследован механизм выделения в синтетич. шпинелях с мол. составом MgO : Al_2O_3 от 1 : 1 до 1 : 7. Найдены 3 стадии: 1) образование смешанных кристаллов с внутренним напряжением (аналогично зонам Гинье — Престона в металле); 2) образование промежуточной метастабильной монокл. фазы, близкой по структуре к шпинели; 3) выделение α-Al_2O_3; фаза γ-Al_2O_3 не была найдена. Возникновение метастабильного состояния объяснено большой энергией образования центров кристаллизации α-Al_2O_3. Отмечается различное поведение граничных и внутренних зон кристалла при выделении. Резюме авторов

63524. **Изучение текстуры основных карбонатов никеля и продуктов их разложения. Франсуа-Россетти, Имелик** (Étude de la texture des carbonates basiques de nickel et de leurs produits de décomposition. François-Rossetti Jeannine, Imelik Boris), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 10, 1115—1122 (франц.)

Адсорбционному, термографич. и рентгеноструктурному исследованию были подвергнуты 3 препарата основного карбоната Ni, полученные (РЖХим, 1955, 54681) осаждением Ni $(NO_3)_2$ поташем в различных условиях и имевшие состав 1,1 $NiCO_3 \cdot Ni(OH)_2$ (I), $5NiCO_3 \cdot 6Ni(OH)_2$ (II) и 1,3$NiCO_3 \cdot Ni(OH)_2$ (III), а также продажный карбонат Ni. Найдено, что величина уд. поверхности *S* (в *м²/г*), объем порового пространства *v* (в *см³/г*) и доля пор с радиусами *r* 19, 19—25 и 25 A составляют соответственно для I 305, 0,20, 82%, 18% и 0%; для II 260, 0.16, 58%, 38% и 4%; для III 160, 0,30, 5%, 17% и 78%. При термич. обработке этих образцов в различных условиях получены препараты NiO, также различающиеся по величинам *S* (90—330 *м²/г*) и по пористости (от 67% с $r > 19$ до 100% с $r > 25$ A), причем наиболее дисперсные препараты получаются при изотермич. нагревании при 200° (лучше под вакуумом). Авторы подчеркивают, что текстура получаемых препаратов NiO предопределяется текстурой исходных основных карбонатов, особенно при умеренной термич. обработке. В. Вассерберг

63525. **Кристаллическая структура систем $Cd_2Nb_2O_7$—$Sr_2Nb_2O_7$ и $Cd_2Nb_2O_7$ — $NaBiNb_2O_7$. Исманлзаде И. Г.**, Кристаллография, 1958, 3, № 1, 85—86

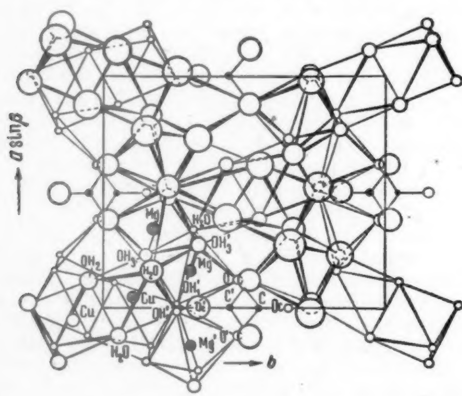
Рентгенографически (метод порошка, λCu, камера РКУ-86) исследованы твердые р-ры $Cd_2Nb_2O_7$ (I) — $Sr_2Nb_2O_7$ (II), содержащие 0—25 мол.% **II**, и I — $NaBiNb_2O_7$ (III), содержащие 0—30 мол.% **III**. Исследованные образцы кристаллизуются в структурном типе пирохлора, в то время как чистые II и III имеют другую структуру. Обнаружено увеличение параметров решетки твердых р-ров с увеличением содержания 2-го компонента. Э. Г.

63526. **Геометрический критерий структуры типа пирохлора. Исупов В. А.**, Кристаллография, 1958, **3**, № 1, 99—100

Произведен геометрич. анализ структуры типа пирохлора $A_1A_2B_2O_6X$ (I). Предлагается для характеристики таких структур пользоваться тремя толеранц-факторами: $t = 0{,}433\,(R_{A_1} + R_{A_2} + 2R_X)/(R_B + R_O)$; $t_1 = 0{,}718\,(R_A + R_O)/(R_B + R_O)$ и $t_2 = 0{,}718\,(R_{A_2} + R_O)/(R_B + R_O)$. Для соединений $A_2B_2O_7t_1 = t_2 = 0{,}83t$ и $t = 0{,}866\,(R_A + R_O)/(R_B + R_O)$. Подсчитаны толеранц-факторы для ряда соединений $A_2B_2O_7$, как кристаллизующихся в структурном типе I, так и дающих другого типа структуру. На основании полученных данных сделан вывод, что для кристаллизации в структуре типа I необходимо, хотя и недостаточно, чтобы $0{,}94 < t < 1{,}6$, а t_1 и t_2 были $\geq 0{,}78$. Э. Г.

63527. Кристаллическая структура каллаганита $Cu_8Mg_8(CO_3)_4(OH)_{24} \cdot 8H_2O$. Брантон, Штейнфинк, Бек (The crystal structure of callaghanite, $Cu_8Mg_8(CO_3)_4(OH)_{24} \cdot 8H_2O$. Brunton George, Steinfink H., Beck Carl W.), Acta crystallogr., 1958, 11, № 3, 168—174 (англ.)

Рентгенографически (методы Вейссенберга и прецессионный, λ Mo-K_α) изучены кристаллы каллаганита. На основании хим. анализа предложена ф-ла минерала. Параметры монокл. решетки: *a* 10,06, *b* 11,80, *c* 8,24 A, β 107°18′, ϱ(эксп.) 2,71, *Z* = 4, ф. гр. *C2/c*.



Построены и минимализованы 3 проекции Паттерсона, а также проекция электронной плотности, разностные ряды и обобщенная проекция (*l* = 1). Учитывался анизотропный температурный фактор. Фактор достоверности *R* 0,183. Вычислены стандартные отклонения координат по Крукшенку. Ближайшими соседями атома Cu являются 4 группы OH, находящиеся на расстоянии 2,00 A и расположенные по углам слегка искаженной трапеции; атом Cu лежит над центром этой трапеции. На расстоянии 2,23 A от атома Cu располагается молекула H_2O, занимающая вершину наклонной пирамиды, в основании которой лежит трапеция, образованная группами OH; в пирамиде валентные углы OH — Cu — H_2O равны 76°49′ и 82°07′. Соседями атома Mg являются 4 группы OH, атом O и молекула H_2O, расположенные по вершинам искаженного октаэдра и удаленные на расстояние 2,00 A; валентные углы в октаэдре: OH — Mg — H_2O 130°03′, OH — Mg — OH 166°55′, OH — Mg — O 163°50′. Группа CO_3 плоская; в ней 2 атома O связаны с двумя атомами Mg каждый, для этих атомов O расстояние C—O 1,41 A; 3-й атом O образует связь C—O 1,29 A и 2 водородные связи O...HO длиной 2,64 A с двумя молекулами H_2O. Трапеции, образуемые группами OH, связываются между собой сторонами; кроме того, одна сторона трапеции является общей с ребром октаэдра, окружающего ближайший атом Mg. Одно из ребер искаженной пирамиды, окружающей атом Cu, также является общим с ребром другого октаэдра. Каждый октаэдр, окружающий атом Mg, связывается по ребрам с двумя другими октаэдрами, причем образуются цепи ⊥ *b*. П. Зоркий

63528. Двойные пирофосфаты кальция и аммония. Браун, Браун, Лер, Смит, Фрейжер (Calcium ammonium pyrophosphates. Brawn Earl H., Brown Walter E., Lehr James R., Smith James P., Frazier Alva W.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 3, 366—367 (англ.)

Оптически и рентгенографически исследованы кристаллы $Ca(NH_4)_2 \cdot P_2O_7 \cdot H_2O$ (I) и $Ca_3(NH_4)_2(P_2O_7)_2 \cdot 6H_2O$ (II), полученные в результате взаимодействия конц. NH_4OH с продуктами гидролиза стекловидного полиметафосфата Ca. Кристаллы I бесцветные монокл., n_p 1,520, n_m 1,537, n_g (∥ *b*) 1,540, $2V = (-)$ 40°; кристаллы II — монокл. пластинки по {001}; простые формы: {201}, {$\overline{2}0\overline{1}$}, {012}, {$00\overline{1}$}, {010} и {110}; n_p 1,520, n_m 1,528, n_g 1,531, $2V = (-)$ 60°. Для II параметры решетки (определены по рентгенограммам вращения и Вейссенберга): *a* 7,67, *b* 11,51, *c* 11,00 A, β 92,5°, *Z* = 2, ф. гр. $P2_1/n$. Отмечаются ориентированные нарастания I на кристаллах II, свидетельствующие об их структурной близости. Приведены значения *I* и *d* линий порошкограмм I и II. Э. Гилинская

63529. Синтез фосфоростронциевых апатитов. Али-Наги Ахаван Ниаки, Валлайс (Synthèse d'apatites phosphostronciques. Ali-Naghi Akhavan Niaki, Wallaeys Robert), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 7, 1050—1052 (франц.)

Описаны результаты, полученные при синтезе фосфоростронциевых апатитов путем замещения в соединениях типа $[Ca_3(PO_4)_2]_3$, CaX_2 (X = F, Cl, OH, Br) атомов Ca на атомы Sr. Соединение $Sr_3(PO_4)_2 \cdot 0{,}5H_2O$ получено в результате взаимодействия Na_2HPO_4 и $SrCl_2$ в аммиачной среде и высушивания осадка при 90°. Осадок дает рентгенограмму, соответствующую рентгенограмме апатита. Получен также мокрым способом осадок гидроксилапатита Sr, который в процессе нагревания до 950° ведет себя аналогично гидроксилапатиту Ca и его рентгенограмма практически при этом не изменяется. Параметры гексагон. решетки кальцинированного гидроксилапатита Sr (*a* 9,74, *c* 7,26 кX) несколько отличаются от параметров гидроксилапатита Ca (*a* 9,40, *c* 6,86 кX). Несмотря на то, что осадки Ca- и Sr-апатитов обнаруживают сходство, существует заметное различие между их кристаллографич. параметрами. Авторы предполагают, что Sr-апатиты более легко синтезируются, чем соответствующие Ca-апатиты. Г. Гольдер

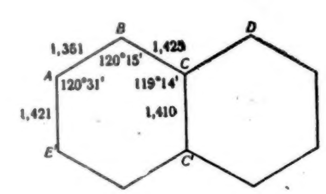
63530. Экспериментальное изучение изменений межплоскостного расстояния d_{001} при нагревании у кристаллов флогопита и мусковита. Мецик М. С., Жидиханов Р. А., Кристаллография, 1958, 3, № 1, 95—98; Изв. высш. учебн. заведений. Физика, 1958, № 2, 66—72

Рентгенографическое исследование различных разновидностей мусковита (I) и флогопита (II) проведено на спектрографе Брегга, который снабжен нагреваемым электрич. током кристаллодержателем. По изменению значения d_{001} в интервале 20—400° определены коэф. линейного расширения α исследованных образцов. Большая величина d_{001} и α у мягких разновидностей II объяснена более слабой связью Si—O-пакетов. Обнаружено аномальное явление усадки кристаллов II при нагревании. Резкое уменьшение *d* сопровождается увеличением полуширины и уменьшением интенсивности рефлексов, что свидетельствует о значительных нарушениях решетки. Аналогичный эффект усадки решетки наблюдался и у кристаллов I, предварительно выдержанных при 750—800° в течение 30 мин. Значения *d* кристаллов II возраста-

ют в результате их пребывания в воде. Найденные эффекты объяснены на основе возможных структурных низкотемпературных изменений решетки при предположении, что межпакетные ионы K+ смещены в сторону одного Si—O-пакета, причем пустое пространство может быть частично заполнено молекулами H_2O. Э. Гилинская

63531. **Тщательное уточнение кристаллической и молекулярной структуры нафталина. Крукшанк** (A detailed refinement of the crystal and molecylar structure of naphthalene. Cruickshank D. W. J.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 8, 504—508 (англ.)

Уточнение кристаллич. структуры нафталина (Abrahams S. C. и др., Acta crystallogr., 1949, **2**, 238) произведено аналогично сделанному ранее для антрацена (РЖХим, 1958, 7022). Проведено 2 цикла расчетов, использующих изотропный температурный фактор с $B = 4{,}6$ A² (атомы *A* и *E*), 4,0 A² (*B* и *D*) и 3,4 A² (*C*).



Для атомов C была взята *f*-кривая Мак-Вини, температурные поправки для атомов H (их положения рассчитаны): 6,0 A² (H_A и H_E) и 5,0 A² (H_B и H_D) ($R = 14{,}4\%$). Для случая анизотропного теплового движения вычислено 3 цикла (для последнего $R = 11{,}95\%$). Здесь тепловое движение для каждого атома C можно представить в виде $\overline{u^2} = \Sigma^3_{i=1}\Sigma^3_{j=1} U_{ij}l_il_j$, где $\overline{u^2}$ — среднеквадратичная амплитуда колебания, характеризующая тепловое движение, а *U* — симметричный тензор. Тензоры отнесены к осям молекулы 1 (ось, проходящая через центр и середину *AE'*) 2 (через C) и 3 (перпендикулярная к плоскости). Анизотропное тепловое движение может быть описано, как совокупность упругих колебаний молекулы: поступательное движение центра масс молекулы в данной системе координат можно представить симметричным тензором *T*, а крутильные колебания центра массы — симметричным тензором ω (тензоры *U, T* и ω взаимосвязаны). Для нафталина среднеквадратичные амплитуды поступательных колебаний: 0,22, 0,22 и 0,19 A, крутильных колебаний: 4,4, 3,7 и 4,2°. Окончательные координаты атомов C: *A x* 0,0856, *y* 0,0186, *z* 0,3251; *E* 0,0116, 0,1869, —0,2541; *B* 0,1148, 0,1588, 0,2200, *D* 0,0749, 0,2471, —0,0784; *C* 0,0472, 0,1025, 0,0351. Длины связей и валентные углы в молекуле см. рис. Стандартные отклонения в определении длин связей 0,003—0,06 A, валентных углов 10—19'. Кратчайшие межмолекулярные расстояния в структуре (контакты H...C): 2,40, 2,66, 2,82, 2,95 и 3,07 A. Т. Хоцянова

63532. **Использование быстродействующей вычислительной электронной машины для определения кристаллических структур. II. Кокран, Дуглас** (The use of a high — speed digital computer for the direct determination of crystal structures. 2. Cochran W., Douglas A. S.), Proc. Roy. Soc., 1957, **243**, № 1233, 281—288 (англ.)

Описана техника отбора наиболее вероятных комбинаций знаков и оценки электронной плотности в соответствующих точках пространства с использованием электронной вычислительной машины EDSAC. Предложен новый критерий для отбора меньшего числа наиболее вероятных комбинаций знаков, который является видоизменением χ-критерия. Метод использован для определения структуры нитрогуанидина. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 70948. И. Глазкова

63533. **Рентгеноструктурное исследование нафтазарина. Гольдер Г. А., Жданов Г. С.**, Докл. АН СССР, 1958, **118**, № 6, 1131—1133

При кристаллизации нафтазарина (5,8-диокси-1,4-нафтохинон, I) из р-ра в бензоле получены 3 модификации I. Кристаллы всех 3 форм часто выпадают из р-ра одновременно. Параметры решетки: темно-зеленые иглы (A_1) *a* 3,76, *b* 7,72, *c* 15,2, β 109°36', $Z = 2$, ф. гр. $P2_1/c$; темно-красные призмы (A_2), 5,41, 6,40, 12,86, 92° 24', 2, $P2_1/c$; светло-красные пластинки (Б) 7,92, 7,26, 13,8, 96°, 4, $P2_1/n$. Нецентросимметричная модификация Б получена впервые в отличие от центросимметричных форм A_1 и A_2. Для модификации A_1 построены проекции Паттерсона и Фурье на плоскость 0*yz*, определившие размеры молекулы в предположении, что ее плоскость расположена в (0*yz*); фактор $R = 0{,}18$. Одна из связей C—O в молекуле ординарная, другая — двойная. Переход А → Б интерпретирован как переход: 5,8-диокси-1,4-нафтохинон ⇄ ⇄ 4,8-диокси-1,5-нафтохинон. Э. Г.

63534. **Кристаллическая структура азо-*бис*-N-хлороформамидина. Брайден** (The crystal structure of azo-*bis*-N-chloroformamidine. Bryden John H.), Acta crystallogr., 1958, **11**, № 3, 158—162 (англ.)

Проведено рентгенографич. (методы вращения и Вейссенберга, λCu - K_α) исследование кристаллов азо-*бис*-N-хлорформамидина. Параметры монокл. решетки: *a* 3,70, *b* 10,43, *c* 9,01A, β 97°50', Z = 2, ρ (выч.) 1,764, ф. гр. $P2_1/c$. Построены проекции *P* (0*vw*), ρ (0*yz*), а также обобщенная проекция (*h* = 1). Производилось уточнение проекций. Вводилась поправка на обрыв ряда. Константа изотропного температурного фактора *B* принималась равной 3,073A для рефлексов 0*kl* и 3,779 — для рефлексов 1*kl*. Различие в значениях *B* автор связывает с анизотропией атомов Cl. Факторы достоверности: R_{0kl} 14,2% R_{1kl} 15,9%. По ранее описанным методам (Cruickshank D. W. J., Acta crystallogr., 1949, **2**, 65) вычислялись стандартные отклонения атомов. Молекула плоская и имеет *транс*-конфигурацию. Кратчайшие межмолекулярные расстояния: $N_{(3)} — N_{(2)}'''$ 2,96A, $N_{(3)} — Cl''$ 3,32, $N_{(1)}' — Cl''$ 3,69, $N_{(3)} — Cl''$ 3,77. Автор считает, что связь $N_{(3)} — N_{(2)}'''$ водородная, хотя это не совсем согласуется с величиной угла $C — N_{(3)} — N_{(2)}'''$ 139,8°. П. Зоркий

63535. **Структура витамина B_{12}. Ходжкин, Кампер, Маккей, Пикуэрт, Трублад, Уайт** (Structure of vitamin B_{12}. Hodgkin Dorothy Crowfoot, Kamper Jennifer, Mackay Maureen, Pickworth Jenny, Trueblood Kenneth N., White John G.), Nature, 1956, **178**, № 4524, 64—66 (англ.)

Продолжено (см. РЖХим, 1956, 64306) рентгенографич. исследование витамина B_{12} ($C_{63}H_{88}O_{14}N_{14}PCo$). Вычисление распределения электронной плотности, проведенное для одного влажного и двух высушенных на воздухе кристаллов витамина B_{12} и гексакарбоновой к-ты, позволило подтвердить правильность представлений о структуре молекулы витамина, полученных на основании хим. и спектрографич. данных. Молекула

витамина B_{12} по форме близка к сферичной, наиболее химически активные группы расположены на поверхности клубка. Плоскости бензиминазольного ядра (БЯ) и центрального (содержащего Co) ядра расположены почти под прямым углом друг к другу. Рибозное кольцо перпендикулярно бензиминазольной группе, которая связана с кольцом *D* через фосфатную, пропаноламиновую группы и остаток пропионовой к-ты. БЯ сближены с пропионамидными боковыми цепями колец *A* и *B*. Для гексакарбоновой к-ты приведены межатомные расстояния (см. рис.) и возможные резонансные структуры центрального ядра.

Е. Покровский

63536. **Электронографическое исследование эпитаксического нарастания серебра на некоторых монокристаллах. Панде** (Electron diffraction study of the epitaxial growth of silver deposited on some single crystals. Pande A.), J. Scient. and Industr. Res., 1958, **B17**, № 1, B1—B5 (англ.)

Электронографически исследована ориентировка кристаллов Ag, полученных испарением в вакууме на свежей спайной поверхности NaCl, Mg и слюды, нагретых до различной т-ры. Установлены условия, при которых получаются эпитаксич. нарастания Ag на этих в-вах и дается структурно-геометрич. интерпретация полученных законов срастаний. При изучении ориентировки тонких пленок Ag, отложившихся на спайной выколке NaCl, установлена, кроме обычной гранецентрированной кубич. модификации Ag, гексагон. структура с $c/a = 1{,}60$, которая давала иную ориентировку на подложке. В. Франк-Каменецкий

63537. **Нейтронографическое исследование структуры твердого гелия. Хеншоу** (Structure of solid helium by neutron diffraction. Henshaw D. G.), Phys. Rev., 1958, **109**, № 2, 328—330 (англ.)

Измерены нейтронограммы 6 образцов поликристаллич. He в интервале углов 5—62° на излучении 1,06 А. 4 образца находились при $1{,}1_5$° K и давл. 66 *ат*, 2 других — при $1{,}8_0$° K и 66 и 69 *ат* соответственно. Диффузное рассеяние, малое на малых углах, увеличивалось с увеличением угла до 45°, после чего уменьшалось таким же образом, как и в случае жидкого He. На нейтронограммах наблюдалось 6 линий, положение которых соответствовало гексагон. плотно упакованной структуре с *a* 3,53 и *c* 5,76 А. Для образца твердого He при $1{,}1_5$° K и 66 *ат* ϱ(выч.) 0,214. Средняя изотермич. сжимаемость He при $1{,}1_5$° K между точкой затвердевания и 66 *ат* равна $(3{,}1 \pm 0{,}8) \cdot 10^{-3}$ $ат^{-1}$.

По резюме автора

63538. **Фактор Маделунга для структуры K_2PtCl_6 в виде функции, зависящей от параметра. Хоппе** (Der MADELUNG-Faktor der K_2PtCl_6-Struktur als parameterabhängige Funktion. Hoppe Rudolf), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, **291**, № 1—4, 4—11 (нем.)

Описанным ранее методом (РЖХим, 1956, 67722) проведен приближенный расчет фактора Маделунга (ФМ) для структур типа K_2PtCl_6 в предположении о чисто ионном характере связи. При этом энергия решетки определяется как энергия взаимодействия комплексного иона $PtCl_6^{2-}$ с ионами K^+, причем ион $PtCl_6^{2-}$ считается состоящим из ионов Pt^{4+} и Cl^-. В качестве единичного расстояния выбрано расстояние между центральным ионом комплекса Pt^{4+} и ближайшими ионами K^+, а параметром *x* является расстояние $Pt^{4+} - Cl^-$ во внутренней сфере. Расчет для *x* от 0 (тип CaF_2) до 0,50 (ФМ равен $-\infty$) показывает сильную зависимость от *x*: уменьшение ФМ с ростом *x*, причем тем более быстрое, чем больше величина *x*. Для учета частично ковалентного характера связи вводится предположение о смещении отрицательного заряда от лигандов к центральному иону, так что ФМ зависит еще и от эффективного заряда центрального иона. М. Дяткина

63539. **Электронномикроскопические исследования муллита. Немечек** (Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Mullit. Nemetschek Th.), Kolloid-Z., 1958, **156**, № 1, 46—61 (нем.)

В электронном микроскопе исследованы образцы минерала муллита, приготовленные из каолина, фарфора или из содержащего много минер. примесей угля. Установлено, что муллит образуется из каолина только при отжиге в присутствии паров H_2O. При добавлении к исследоавнным продуктам CaO образование муллита прекращается. Не удалось обнаружить различий в форме частиц муллита и силлиманита.

С. Янковский

63540. **Химические потенциалы, спиновые температуры и эффект Оверхаузера. Деслодж, Баркер** (Chemical potentials, spin temperatures, and the Overhauser effect. Desloge E. A., Barker W. A.), Phys. Rev., 1957, **108**, № 4, 924—927 (англ.)

Если систему частиц, обладающих спином, разделить на группы соответственно их спиновым состояниям, то каждой такой группе может быть приписан хим. потенциал. Распределения спинов могут тогда описываться в рамках этих хим. потенциалов, а взаимодействие спинов может быть рассчитано, как хим. р-ция. Таким образом могут быть обойдены трудности, связанные со спиновыми т-рами. Возможен также простой вывод ф-л эффекта Оверхаузера.

Резюме авторов

63541. **Об исчезновении пробелов в решетке закиси железа при окислении железа при повышенных температурах. Канье, Моро** (Sur la résorption des lacunes du protoxyde de fer au cours de l'oxydations du fer aux températures élevées. Cagnet Michel, Moreau Jean), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 24, 2925—2928 (франц.)

Теоретически рассмотрены возможные пути исчезновения пробелов ионов Fe^{2+} в решетке FeO, образующейся при окислении Fe. Экспериментально изучено окисление при 880° пластинок чистого Fe. Показано, что р-ция в центре граней идет значительно быстрее, чем по углам, где, как указывают авторы, конц-ия пробелов должна быть выше: вблизи поверхности раздела железо — окисел постепенно исчезают границы между кристалликами Fe, а на расстоянии 8—10 μ ниже поверхности раздела иногда появляются новые межкристаллитные границы, обусловленные, по мнению авторов, фиксацией пробелов в этой области.

В. Вассерберг

63542. **Вычисление энергетических зон твердых веществ со спин-орбитальным взаимодействием. Сен-Жам** (Calcul des bandes d'énergie d'un solide avec interaction spin-orbite. Saint-James Daniel), C. r. Acad. sci., 1958, **246**, № 10, 1533—1535 (франц.)

63543. **Геликоидальные дислокации в кристаллах CaF_2 и NaCl. Амелинкс, Бонтинк, Манхаут-Ван-дер-Ворст** (Helical dislocations in CaF_2 and NaCl crystals. Amelinckx S., Bontinck W., Maenhout-Van der Vorst W.), Physica, 1957, **23**, № 3, 270—272 (англ.)

63544. **Дислокации в бромистом цезии. Амелинкс** (Dislocations in caesium bromide. Amelinckx S.), Philos. Mag., 1957, **3**, № 27, 307—309 (англ.)

63545. **Влияние электронной бомбардировки на тонкие пленки хлористого натрия. Гельберг А., Кройтору Н.**, Ж. техн. физ., 1958, **28**, № 4, 755—758

Исследовано влияние электронного обстрела на тонкие пленки NaCl, нанесенные путем испарения в вакууме. Структура поверхности изучена с помощью металлографич. и электронного микроскопов; обнаружено, что обстрел электронами вызывает изменение структуры поверхности. Резюме авторов

63546. **Диффузия в металлах. Шоумон** (Diffusion in metals. Shewmon Paul), Industr. and Engng Chem., 1958, **50**, № 3, Part 2, 492—495 (англ.)

Обзор. Библ. 93 назв.

63547. **Диффузия ионов Ca^{2+} к дислокациям в кристалле KCl. Доремус** (Diffusion of calcium to dislocations in potassium chloride. Doremus R. H.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 12, 1677—1678 (англ.)

Исследовано влияние деформации на электропроводность σ кристаллов KCl, содержащих 0,013 мол. доли $CaCl_2$, при 350°. С увеличением времени *t*, отсчитываемого от момента приложения нагрузки (75 и 120 *ат*), наблюдается линейное падение σ и одновременное помутнение кристалла. Автор объясняет эти результаты на основе представлений о дислокациях как центрах зародышеобразования в процессах охлаждения твердой фазы. В KCl—$CaCl_2$ проводимость обусловлена переносом катионных вакансий, компенсирующих избыточный заряд ионов Ca^{2+}. При деформации образуются дислокации и часть ионов Ca^{2+} осаждается на них в виде $CaCl_2$, вызывая помутнение кристалла. Одновременно из решетки KCl «осаждаются» компенсирующие заряд вакансии, и σ уменьшается пропорционально доле ионов Ca^{2+}, осажденных на дислокациях. Теоретич. расчет подтверждает такое объяснение. Оценено, что при давл. 120 *ат* и 350° плотность дислокаций равна $\sim 3 \cdot 10^7$ линий на 1 $см^2$. А. Хейнман

63548. **Эффект Соре в ионных кристаллах с примесями. Говард** (Soret effect in doped ionic crystals. Noward R. E.), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 6, 1377—1381 (англ.)

Получено ур-ние, описывающее эффект Соре в ионном кристалле типа MX, содержащего примесь двухвалентных ионов. Полагая, что ионы примеси диффундируют только в виде прочно связанных комплексов примесь — вакансия, автор выражает относительный градиент конц-ии ионов примеси через теплоту переноса комплекса Q_k^* и через величины, определяемые из измерений электропроводности. Пользуясь кинетич. теорией Вирца (Wirtz K., Physik Z., 1943, **44**, 221), автор находит связь Q_k^* с теплотами переноса для элементарных скачков, которые совершает комплекс в своем движении. Дается оценка величин эффекта Соре в AgBr, содержащем примесь $CdBr_2$. Показано, что относительный градиент конц-ии в этом случае должен достигать значений, доступных измерению. К. Ребане

63549. **Использование искусственной анизотропии для направленного разрушения материала (Явление искусственной «спайности»). Инденбом В. Л., Метелкин И. И.**, Кристаллография, 1958, **3**, № 1, 80—82

63550. **Поглощение и люминесценция стильбена как примеси в кристаллах дибензила при 20,4° К. Прихотько А. Ф., Шпак М. Т.**, Оптика и спектроскопия, 1958, **4**, № 1, 17—29

Получены спектры поглощения и люминесценции примеси стильбена в кристаллах дибензила при т-ре жидкого H_2. На основании электронноколебательного анализа спектров определены основные частоты внутримолекулярных колебаний стильбена. Сделано предположение, что слабые линии, совпадающие в спектрах поглощения и люминесценции, и связанные с ними короткие серии обязаны своим существованием различно искаженным в решетке дибензила молекулам стильбена. Сильное расширение линий поглощения при больших содержаниях стильбена в дибензиле обусловлено, по-видимому, как искажениями молекул, так и беспорядком размещения их в кристалле, полученном быстрой кристаллизацией из расплава. Показано, что характер спектра люминесценции существенно зависит от содержания примеси в кристалле. Резюме авторов

63551. **Поглощение и люминесценция стильбена как примеси в кристаллах толана при 20,4° К. Прихотько А. Ф., Шпак М. Т.**, Оптика и спектроскопия, 1958, **4**, № 1, 30—39

Получены спектры поглощения и люминесценции примеси стильбена (I) в кристаллах толана при т-ре жидкого H_2. На основании электронноколебательного анализа спектров определены основные частоты внутримолекулярных колебаний I. Сделано предположение, что особенности в поляризации линий в спектрах поглощения связаны с близостью структур решеток и молекул I и толана. Резюме авторов

63552. **Люминесценция фосфоров на основе алюмофторидов. Вильке, Манхейм** (Lumineszenz in der Alumofluorid-Gruppe. Wilke Klaus-Thomas, Mannheim Rita), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 24, 631—632 (нем.)

Описано приготовление нефлуоресцирующих алюмофторидов металлов II группы путем прокалки в течение 1 часа при 800—900° смеси AlF_3 или $(NH_4)_3AlF_6$ с $M(2+)F_2$ (M (2+) — Mg, Ca, Sr, Ba, Zn). Подробно изучен только фосфор CaF_2-AlF_3. Из ряда испытанных примесей (Mn, Sb, Ti, Ce, Pb, Bi, Ti и Sn) активатором этого фосфора служит только комбинация Ce (10%) + Mn (4%). При возбуждении λ 253,7 $m\mu$ наблюдается яркая желто-зеленая флуоресценция без послесвечения. Максим. яркость достигается при мол. отношении $CaF_2 : AlF_3 = 3:2$ или $5:2$. Все фосфоры, активированные Mn, ярко флуоресцируют в оранжево-зеленом участке спектра при катодном возбуждении. А. Хейнман

63553. **Исследования фосфо́ров на основе кислородных кислот. VI. Станнатные фосфо́ры. VII. Антимонатные фосфо́ры. VIII. Фосфо́ры на основе галофосфата Ca. Котэра, Сэкинэ, Йонэмура** (Kotera Yoshihide, Sekine Tadao, Yonemura Michiko), Токё когё кикэнсё хококу, Repts Govt Chem. Industr. Res. Inst., Tokyo, 1957, **52**, № 4, 115-118, 119-120, 121-132 XIII-XIV (японск.; рез. англ.)

VI. Приготовлены различные станнатные фосфо́ры и изучены их люминесцентные свойства. Цвета свечения: зеленый, синий или желтовато-белый (активатор Mn); синий, фиолетовый или красный (активатор Bi); оранжевый, зеленый или голубой (активатор Pb); синий или красный (активатор Ce). Исследована катодолюминесценция станнатов Ca, активированных Ti или Ce.

VII. Приготовлены различные антимонтатные фосфо́ры и изучено их свечение. Некоторые антимонатные фосфоры люминесцируют в отсутствие активатора, по-видимому, вследствие самоактивации Sb.

С активатором Bi они дают синее, зеленое или желтое свечение. На основании рентгеноструктурных данных и мол. состава сделан вывод, что эти фосфо́ры являются пироантимонатами или смесью разных фаз.

VIII. Указан оптимальный режим получения фосфо́ров на основе галофосфата Ca, активированных Sb и Mn. Состав шихты (в *г*): $CaHPO_4$ 27, $CaCO_3$ 8,6—8,8, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 1,8, CaF_2 1,7, фосфата Mn 1, Sb_2O_3 1,1; прокаливание 45 мин. при 1160°. Исследовано влияние способов получения $CaHPO_4$ и условий синтеза фосфо́ров на их люминесцентные характеристики. Сообщение V см. Токё когё кикэнсё хококу, 1955, **50**, № 8, 259. Из резюме авторов

63554. О низкотемпературной активации осажденного сульфида цинка медью. Кынев К. Д., Оптика и спектроскопия, 1957, **3**, № 6, 652—654

Разработан способ получения низкотемпературного фосфора ZnS-Cu. Суспензию ZnS получают смешением 3 н. р-ров $Zn(CH_3COO)_2$ и Na_2S, добавляют р-р $CuSO_4$ с конц-ией Cu $2 \cdot 10^{-4}$ *г/мл* (кол-во вводимой Cu $\sim 10^{-3}$ *г* Cu на 1 *г* ZnS) и прогревают 10 мин. при 100°. Яркость зеленого свечения фосфора при возбуждении УФ-светом в ~ 100 раз меньше яркости свечения стандартного высокотемпературного фосфора ZnS-Cu. Исследованы спектры излучения препаратов, полученных при варьировании условий приготовления и содержащих различные кол-ва Cu. Показано, что р-ция Cu^{2+} (р-р) + ZnS (тв.) $\rightarrow Zn^{2+}$ + CuS не существенна для образования центров свечения. У всех низкотемпературных препаратов длительное послесвечение отсутствует при комнатной т-ре и появляется при т-ре жидкого воздуха. А. Хейнман

63555. О структурной чувствительности люминесценции низкотемпературного фосфора ZnS-Cu. Кынев К. Д., Оптика и спектроскопия, 1957, **3**, № 6, 655—657

Установлено, что изменение дисперсионной среды до активации, а также во время или после нее влияет на яркость и спектральное распределение люминесценции низкотемпературного фосфора ZnS-Cu (см. пред. реф.). Такое влияние приписано действию электрич. полей адсорбированных ионов и молекул (CH_3COO^-, SO_4^{2-}, Cl^-, H_3O^+, Zn^{2+}, H_2O и др.) на центры свечения. Автор считает вероятным, что последние локализованы на поверхности фосфо́ра. А. Х.

63556. Электронные процессы при люминесценции ионных кристаллов. Мессен (Processus électroniques dans la luminescence des cristaux ioniques. Meessen A.), Ann. Soc. scient. Bruxelles, 1957, Sér. 1, **71**, № 3, 222—246 (франц.)

Обзор. Библ. 35 назв. А. Х.

63557. Длительность флуоресценции ураниловых солей при различных температурах. Холл, Дике (Fluorescent lifetimes of uranyl salts at different temperatures. Hall L. A., Dieke G. H.), J. Opt. Soc. America, 1957, **47**, № 12, 1092—1096 (англ.)

Затухание флуоресценции ряда ураниловых солей измерено при 293, 77 и 4° K. Среднее время жизни возбужденного состояния резко возрастает с уменьшением т-ры. Это показывает, по мнению авторов, что при повышенных т-рах, когда время релаксации падает до 50 *μсек.*, высшие возбужденные резонансные состояния частично разрушаются из-за перехода энергии возбуждения в энергию колебаний решетки. Такой вывод подтверждается наличием пропорциональности между интегральной интенсивностью флуоресценции и средним временем жизни возбужденного состояния. Оценено, что время жизни невозмущенного иона $UO_2^{2+} > 2$ *мсек.* А. Хейнман

63558. Некоторые наблюдения, касающиеся изменений в сернистых фосфорах. Вжесинская (Some observations of the effect of ageing in sulphide phosphors. Wrzesińska A.), Bull. Acad. polon. sci., 1957, Cl. 3, **5**, № 12, 1137—1140, XCIII (англ.; рез. русск.)

Во время исследований термолюминесценции фосфоров, основным материалом которых является сернистый кальций, обнаружено (если фосфор несколько раз подвергался испытанию) постепенное падение интенсивности люминесценции. Падение интенсивности люминесценции усиливается при доступе воздуха, увеличении влажности, повышении т-ры. УФ-лучи, наоборот, не оказывают никакого воздействия. Описаны наблюдения по так называемой усталости фосфоров. Резюме автора

63559. Об образовании и действии уровней локализации ZnS-Mn-фосфоров. Левшин В. Л., Рыжиков Б. Д., Оптика и спектроскопия, 1958, **4**, № 3, 358—364

Сравнением кривых термич. высвечивания ZnS-Mn-фосфоров показано, что положение II и III максимумов кривых термич. высвечивания для голубого свечения несколько сдвинуто к низким т-рам по сравнению с положениями максимумов оранжевого свечения. При освобождении электронов с уровней локализации относительная вероятность возбуждения марганцовых центров возрастает, а центров голубого свечения уменьшается по мере увеличения глубины уровня. Полная световая сумма термич. высвечивания для голубого свечения мало, а световая сумма оранжевого свечения сильно зависит от λ возбуждающего света. В обоих случаях при возбуждении линиями Hg 436 и 405 *мμ* главные максимумы кривых термич. высвечивания возникают при освобождении глубоких уровней. Малые конц-ии Mn до 10^{-4} *г/г* вызывают ослабление поглощения и возрастание голубого свечения. При увеличении конц-ии Mn голубое свечение ослабляется, оранжевое возрастает, вместе с тем наблюдается образование новой системы глубоких уровней локализации около —5°. Приведенные данные указывают, что первые порции вводимого активатора размещаются около дефектных мест решетки, последующие — замещают ионы Zn в узлах решетки. Из резюме авторов

63560. Затухание фосфоресценции твердых растворов. Фронцковяк (Decay of phosphorescence of rigid solutions. Frąckowiak Mieczysław), Acta phys. polon., 1957, **16**, № 1-2, 63—78 (англ.; рез. русск.)

Затухание фосфоресценции органофосфоров на основе желатины, окрашенной акридиновым оранжевым или акридиновым желтым, исследовано при 20° для двух направлений поляризации излучения — параллельного и перпендикулярного направлению поляризации возбуждающего «белого» света. В согласии с теорией Яблонского (РЖХим, 1956, 64544, 64545), кривые затухания являются суммой экспонент с различными постоянными затухания. Различные времена релаксации приписаны различным группам центров свечения с различными степенями поляризации. Изменение степени поляризации фосфоресценции на поздних стадиях затухания объяснено последовательным участием в свечении нескольких групп центров свечения. Установлена корреляция между предельной степенью поляризации данной группы центров свечения и ее средним временем жизни. А. Хейнман

63561. Поглощение и дисперсия света в некоторых кристаллах полициклического ряда. Бродин, Прихотько (Вбирання і дисперсія світла в деяких кристалах поліциклічного ряду. Бродін М. С., Прихотько А. Ф.), Укр. фіз. ж., 1958, **3**, № 1, 79—87 (укр.; рез. русск., англ.)

63562. Электролюминесценция и ее применение. Кавасима, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1957, **25**, № 8, 406—414 (японск.)

Обзор. Библ. 84 назв. М. Сурова

63563. **Фосфоресценция уксусной кислоты. Осада** (Phosphoresence of acetic acid. Osada Kikusaburo), J. Phys. Soc. Japan, 1957, **12**, № 12, 1420 (англ.)

В продолжение предыдущей работы (РЖХим, 1956, 77421) в интервале от —30 до —60° исследована температурная зависимость фосфоресценции уксусной к-ты, содержащей добавки солей. Фосфоресценция наблюдается в присутствии солей Na и K, но отсутствует в присутствии ацетата Pb. Предполагается, что фосфоресценция вызвана ионами Na и K, содержащимися как примеси в затвердевшей уксусной к-те и взаимодействующими с ацетатными ионами.

И. Верещинский

63564. **Модели различных типов ловушек в фосфоресцирующем сернистом цинке. Термическое и оптическое освобождение уловленных электронов. Кюри** (Modèles pour les divers types de pièges dans le sulfure de zinc phosphoresoent. Libération thermique et optique des électrons piégés. Curie Daniel), J. phys. et radium, 1957, **18**, № 4, 214—222 (франц.)

63565. **Электролюминесценция и эффекты поля в фосфорах. Айви** (Electroluminescence and field effects in phosphors. Ivey Henry F.), J. Electrochem. Soc., 1957, **104**, № 12, 740—748 (англ.)

В результате анализа эксперим. и теоретич. данных по эффектам поля в фосфорах сделан вывод, что все многообразие этих эффектов может быть объяснено с помощью комбинации четырех довольно простых основных физ. процессов: 1) опустошение ловушек полем (эффект Гуддена — Поля); 2) тушение фотолюминесценции полем в результате заполнения свободных центров свечения электронами из валентной зоны или извлечения электронов из области возбуждения в область безызлучательной рекомбинации; 3) ударное возбуждение центров свечения основными носителями, ускоренными полем, и 4) люминесценция, обусловленная рекомбинацией инициированных неосновных носителей на p — n-переходах. Библ. 81 назв.

А. Хейнман

63566. **Природа центров свечения в щелочногалоидных и цинксульфидных фосфорах. Вильямс** (Nature of luminescent centers in alkali halide and zinc sulfide phosphors. Williams Ferd E.), J. Opt. Soc. America, 1957, 47, № 10, 869—876 (англ.)

Рассмотрены существующие представления о природе центров свечения в щелочногалоидных и ZnS-фосфорах и предложены модели этих центров. Энергетич. уровни центров свечения в ионных щелочногалоидных кристаллах аппроксимируются уровнями свободного примесного иона, возмущенными под влиянием внутрикристаллич. поля, а уровни центров свечения в преимущественно ковалентных ZnS-фосфóрах аппроксимируются уровнями зонной структуры, возмущенными под влиянием примесей. Теория спектров возбуждения и излучения фосфóра KCl-Tl расширена и использована для определения силы осциллятора оптич. переходов. Применение теории полупроводников к ZnS-фосфорам позволяет установить акцепторный характер активатора и донорный — соактиватора. Показано, что в отличие от полупроводников с узкой запрещенной зоной в прозрачных полупроводниках важную роль играет ассоциация доноров с акцепторами. Рассмотрены зонная схема и оптич. свойства различных ассоциированных акцепторно-донорных пар, а также изолированных примесных центров в ZnS.

Резюме автора

63567. **Поверхностная фотопроводимость монокристаллов Cu_2O. Снытко, Гриценко** (Поздовжня фотопровідність монокристалів закису міді. Снітко О. В., Гриценко Ю. І.), Укр. фіз. ж., 1957, **2**, № 2, додаток, 70—72 (укр.)

Исследована поверхностная фотопроводимость $\sigma_ф$ монокристаллов Cu_2O при освещении сильно поглощенным светом (λ 460 $m\mu$). Установлено, что $\sigma_ф$ зависит от времени жизни фотоэлектронов на локальных уровнях в объеме кристалла. По мнению авторов, $\sigma_ф$ не зависит от времени жизни электронов на поверхностных уровнях, так как это последнее $< 10^{-5}$ сек.

А. Хейнман

63568. **Электропроводность и термо-э.д.с. теллурида висмута. Голдсмид** (The electrical conductivity and thermoelectric power of bismuth telluride. Goldsmid H. J.), Proc. Phys. Soc., 1958, **71**, № 4, 633—646 (англ.)

63569. **Влияние йода на электрические и фотоэлектрические свойства селена. Наследов Д. Н., Соколов Б. В.**, Ж. техн. физ., 1958, **28**, № 4, 704—714

Экспериментальные данные, полученные при изучении влияния йода на электрич. и фотоэлектрич. свойства Se, объясняются на основе гипотезы о способности примесей йода располагаться в решетке Se двумя различными способами: в виде междоузельных атомов и в виде прослоек йода. Возможность примеси йода располагаться двумя различными способами рассмотрена с точки зрения теории водородоподобных дефектов.

Резюме авторов

63570. **Релаксация фотопроводимости в поликристаллических слоях селенистого кадмия. Бразджюнас, Вищакас, Макарюнас** (Fotolaidumo relaksacija kadmio selenido polikristaliniuose sluoksniuose. Brazdžiunas P., Viščakas J., Makariunas K.), Уч. зап. Вильнюсск. ун-т. Сер. матем., физ. и хим. н.; Mokslo darbai. Vilniaus univ. Matem., fiz. ir chem. mokslų ser., 1957, **7**, 115—125 (лит.; рез. русск.)

Исследованы релаксации фотопроводимости в поликристаллич. слоях CdSe, обладающих гексагон. кристаллич. решеткой.

Резюме авторов

63571. **О переносе энергии возбуждения в кристаллах ZnS и CdS. Балканский, Брозер** (Über den Tranpsort von Anregungsenergie in ZnS- und CdS-Kristallen. Balkanski M., Broser I.), Z. Elektrochem., 1957, **61**, № 6, 715—723 (нем.)

Исследован перенос энергии возбуждения от места поглощения к месту измерения в неравномерно освещенных фотополупроводниках типа ZnS и CdS. Обнаружено 2 типа переноса с различными значениями диффузионной длины. Измерения показывают, что перенос энергии на большие расстояния (диффузионная длина $\sim$0,3 *см*) осуществляется не электронами или дырками, а путем диффузии электронно-дырочных пар (экситонов), или путем рассеяния излучения люминесценции.

Резюме авторов

63572. **Свойства антимонида n-типа индия. I. Электрические свойства. Хилсум, Барри** (Properties of p-type indium antimodine. I. Electrical properties. Hilsum C., Barrie R.), Proc. Phys. Soc., 1958, **71**, № 4, 676—685 (англ.)

63573. **Полупроводниковые свойства окрашенных кристаллов хлористого калия. Политов Н. Г.**, Пизикис институтис шромеби. Сакартвелос ССР Мецниэребата Академиа, Тр. Ин-та физ. АН ГрузССР, 1957, **5**, 77—178

Обзор. Библ. 170 назв.

63574. **Замещение узлов решетки соединения A^{III}-B^{V} атомами элементов IV группы периодической системы. Фольберт, Шильман** (Die Dotierung von $A^{III}B^{V}$ — Verbindungen mit Elementen der vierten Gduppe des Periodischen Systems. Folberth O. G., Schillmann E.), Z. Naturforsch., 1957, **12a**, № 11, 943—944 (нем.)

Измерением эффекта Холла определен тип проводи-

мости соединений GaSb, InP, InAs и InSb, содержащих в качестве примесей Ge, Sn, Pb; изучено также распределение Ge и Sn в указанных соединениях. Результаты показывают, что атомы IV группы периодич. системы предпочтительно замещают в соединениях $A^{III}B^{V}$ узлы решетки компонента B^{V}, даже тогда, когда ковалентный радиус (R) атомов примеси несколько больше, чем R атомов элемента B^{V} (напр., Sn в GaSb). В тех случаях когда R атомов примеси $> R$ атомов B^{V}, но $< R$ атомов A^{III}, атомы примеси замещают узлы компонента A^{III}. Если R атомов примеси $> R$ элементов A^{III} и B^{V} (как, напр., для Pb во всех изученных соединениях), то замещения узлов решетки атомами IV группы не происходит. М. Сахаров

63575. **Магнетизм редкоземельных металлов. Празеодим и неодим. Мурао**, Буссэйрон кэнкю, 1957, **2**, № 3, 314—325 (японск.)

63576. **Магнетохимические исследования. 17. Магнитные свойства молибдена и вольфрама. Асмуссен, Енсен** (The magnetic properties of the elements molybdenum and tungsten. Studies in magnetochemistry. 17. Asmussen R. W., Jensen J. Potts), Acta chem. scand., 1957, **11**, № 7, 1271—1273 (англ.)

Приведены результаты измерений магнитной восприимчивости Mo и W. Образец Mo в виде цилиндрич. стержня исследовали спектроскопически, и в его спектре были едва заметны только линии Fe и Cu, линии же остальных металлов отсутствовали. В спектре образца W, представлявшего собой цилиндр, были обнаружены лишь весьма слабые линии Fe и Si, линии остальных металлов не наблюдались. Восприимчивость образцов Mo и W измерена в полях 2138, 2657, 3040 и 3346 *э* при 291, 198 и 80° K в случае Mo и 294, 195 и 80° K в случае W. Построены графики температурной зависимости уд. магнитной восприимчивости (χ) Mo и W и с помощью метода наименьших квадратов выведены следующие эмпирич. соотношения: $\chi \cdot 10^6 = 0{,}8544 + 0{,}000053\,T$ для Mo и $\chi \cdot 10^6 = 0{,}2798 + 0{,}000037\,T$ для W. Отмечено, что в области низких т-р указанный выше линейный ход χ нарушается у Mo и W, однако в случае Mo это нарушение более заметно. Магнитная восприимчивость Mo и W не зависит от поля. Часть 14 см. РЖХим, 1956, 53691. А. Пахомов

63577. **О нитридах и амидах металлов. Сообщение 34. Система марганец — азот. Юца, Пуфф, Вагенкнехт. Сообщение 35. Ферримагнетизм Mn_4N и некоторых смешанных кристаллов Mn_4N. Юца, Пуфф** (Über Metallnitride und -amide. 34. Zur Kenntnis des Systems Mangan/Stickstoff. Juza Robert, Puff Heinrich, Wagenknecht Friedrich. 35. Ferrimagnetismus des Mn_4N und einiger Mischkristalle des Mn_4N. Juza Robert, Puff Heinrich), Z. Elektrochem., 1957, **61**, № 7, 804—809; 810—819 (нем.)

34. Рентгенографическим и термомагнитным методами и измерением намагниченности при насыщении определены фазовые границы в системе Mn — N после нагрева образцов до 400, 600, 800 и 1000° и быстрого охлаждения. Установлены фазы (в ат.% N) для образцов, нагретых до 1000° δ 3,8—9,8; ε' 9,8—15,0; ε 15,0—20,7; ζ 24,4—?; до 800° δ 5,3—9,1; ε 15,6—20,7; ζ 24,4—?; до 600° ε 16,7—20,7; ζ 27,5—34,7; до 400° ε 19,5—20,0; ζ 28,4—34,7; η 38,0—44,6. Нижние границы ε-фазы (куб. гранецентр.) и ζ-фазы (гексагон.), появление ε'-фазы (неферромагнитная, куб. гранецентр.) и непрерывный переход δ-фазы в ε'-фазу обнаружены впервые у образцов, закаленных при 1000°. δ-Фаза рассматривается как тетрагон. гранецентр. γ-фаза Mn, стабилизированная азотом, а ε-фаза — как куб. гранецентр. γ-фаза Mn, также стабилизированная азотом.

35. На основании низкого магнитного момента $\mu = 1{,}2\,\mu_B$, изменения намагниченности при насыщении (σ) и парамагнитной восприимчивости Mn_4N выше точки Кюри сделан вывод, что Mn_4N ферримагнитен (нескомпенсированный антиферромагнетизм). Исходя из Mn_4N, авторы получили $Mn_4N_{1-x}\square_x$ (I) (пустоты в решетке азота), $Mn_4N_{1-x}C_x$ (II), $Mn_{4-x}Cu_xN_{1-x/4}\square_{x/4}$ (III) и $Mn_{4-x}Zn_xN_{1-x/4}\square_{x/4}$ (IV). Параметры решетки I уменьшаются с ростом числа пустот в решетке, в остальных полученных образцах параметры решетки совпадают с параметрами Mn_4N. Точка Кюри для I и II повышается, а для III и IV понижается с возрастанием конц-ии. μ и σ для I уменьшаются сильно, для II слабее, а для III и IV сначала уменьшаются, а затем увеличиваются с возрастанием конц-ии. Сообщение 33 см. РЖХим, 1958, 4058. Из резюме авторов

63578. **Измерения магнитной анизотропии и термодинамической температуры хромокалиевых квасцов ниже 1° K. Бён, Мидема, Стенланд** (Measurements of the magnetic anisotropies and the thermodynamic temperatures of potassium chromium alum below 1° K. Benn J. A., Miedema A. R., Steenland M. J.), Physica, 1957, **23**, № 1, 1—25 (англ.)

Для трех монокристаллич. образцов $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (I) шарообразной формы измерена магнитная восприимчивость в поле, перпендикулярном куб. оси ($\chi_\perp$). Наблюдена слабая анизотропия χ, зависящая от поля. Получены также зависимости $\chi_\parallel$ от $H_\parallel$ и энтропии S от $\chi_\parallel$. Измерения χ вплоть до 0,01° K проводились на мостике переменного тока и баллистич. методом. Для I проведены определения термодинамич. т-ры $T = dQ/dS$. Кол-во тепла dQ подводилось к образцам либо переменным магнитным полем, либо γ-лучами. В качестве термодинамич. параметра использовалась баллистич. восприимчивость. Полученная в области 0,01—0,2° K зависимость S от T хорошо совпадает с данными Даниэлса и Курти (РЖХим, 1955, 5268) и значительно расходится с результатами измерений, проведенных в лейденской лаборатории (De Klerk и др., Physica, 1949, **15**, 649, 711). Приведена зависимость теплоемкости от T, имеющая 2 максимума: при 0,011 и 0,135° K. Н. Крейнес

63579. **Главные магнитные восприимчивости бромида и йодида двухвалентного кобальта. Бизетт, Терье, Цзай** (Susceptibilités magnétiques principales du bromure et de l'iodure cobalteux. Bizette Henri, Terrier Claude, Tsai Belling), C. r. Acad. sci., 1958, **246**, № 2, 250—252 (франц.)

Исследованы главные магнитные восприимчивости $CoBr_2$ и CoJ_2. Результаты для $CoBr_2$ отличаются от данных предшествующих изменений (de Haas, Schultz, Physica, 1939, 6, 481). Кривые температурной зависимости $\chi_\parallel$ и $\chi_\perp$ проходят через максимум при $T_\lambda = 19°$ K. Антиферромагнитное упорядочение, происходящее ниже этой т-ры, аналогично антиферромагнитному упорядочению в $FeBr_2$. Разница лишь в том, что направление магнитных моментов является нормальным к преимущественной оси в случае $CoBr_2$ и параллельным этой оси в случае $FeBr_2$. В случае α-модификации CoJ_2 восприимчивость $\chi_\parallel$ имеет максимум при $T_\lambda = 3°$ K. Величина $\chi_\perp$ продолжает возрастать и ниже T_λ. Аномальная температурная зависимость $\chi_\perp$ обусловлена, по мнению авторов, ковалентным характером связи атома Co с окружающими его атомами J. А. Пахомов

63580. **Магнитные свойства $NiTiO_3$—Fe_2O_3. Исикава** (Magnetic properties of $NiTiO_3$—Fe_2O_3. Ishikawa Yoshikazu), J. Phys. Soc. Japan, 1957, **12**, № 10, 1165 (англ.)

Исследована намагниченность твердых р-ров $NiTiO_3$— Fe_2O_3 при т-ре жидкого азота и напряженности поля 8350 э. О. Г.

63581. **Ферримагнитный резонанс гадолиниевого граната на частоте 9300 Мгц. Польве** (Résonance ferrimagnétique du grenat de gadolinium à 9300 Mc. Paulevé Jean), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 14, 1908—1910 (франц.)

На частоте 9300 *Мгц* исследован ферримагнитный резонанс в сферич. поликристаллич. образце $5Fe_2O_3 \cdot 3Gd_2O_3$ (I). Изучена зависимость резонансного поля H от т-ры T в интервале 4—700° К. Измеренные значения H лежали в пределах 1400—3300 *гс*. I является ферримагнетиком с т-рой компенсации $T_c = 290°$ К. Если рассматривать I как феррит с двумя подрешетками и пренебречь анизотропией, то кривая $H(T)$ должна быть гиперболой с разрывом при $T = T_c$. Форма эксперим. кривой $H(T)$ для $T > T_c$ соответствует теории. Это позволяет найти g-факторы подрешеток $Gd(g_1)$ и $Fe(g_2)$: $g_1 - g_2 \approx 0{,}014$; $g_1 \approx g_2 = 2{,}02$. При $T < T_c$ эксперим. кривая сильно отличается от теоретической, что автор объясняет наличием примесей. Большая ширина линии поглощения при низких т-рах (2—3 *кгс*) указывает на появление сильной анизотропии. Л. Шекун

63582. **Статистика антиферромагнитных слоистых кристаллов (приближение Кикути-Накамура для случая $S = 1$). Уэмон, Судзуки**, Буссэйрон кэнкю, 1957, 2, № 4, 574—601 (японск.)

63583. **Нейтронографическое исследование магнитных свойств соединений $LaMO_3$ со структурой перовскита. Кёлер, Уоллан** (Neutron-diffraction study of the magnetic properties of perovskitelike compounds $LaBO_3$. Koehler W. C., Wollan E. O.), Phys. and Chem. Solids, 1957, **2**, № 2, 100—106 (англ.)

Проведено нейтронографич. исследование ряда соединений $LaMO_3$, где M — трехвалентный Cr, Mn, Fe, Co или Ni. Соединения кристаллизуются в различных модификациях, представляющих собой искаженную структуру перовскита; ядерные вклады в магнитное рассеяние малы. Изменения магнитной структуры $LaMnO_3$, $LaCrO_3$ и $LaFeO_3$ найдены при т-рах Ноэля 100, 320 и 750° К соответственно. В структуре $LaMnO_3$ имеются слои, в которых магнитные моменты располагаются параллельно в пределах каждого слоя, но меняют знак при переходе к соседнему слою. В $LaFeO_3$ и $LaCrO_3$ каждый ион окружен шестью антиферромагнитными соседями, и эта конфигурация может рассматриваться как 2 взаимопроникающие гранецентр. решетки, в каждой из которых спины параллельны, но при переходе от одной решетки к другой ориентация спина изменяется на противоположную. Предполагается, что магнитные взаимодействия между магнитными ионами, разделенными немагнитными анионами, зависят от электронной конфигурации этих ионов, межионных расстояний и углов между связями катион-анион. Никакого магнитного упорядочения при т-рах $< 4{,}2°$ К для $LaCoO_3$ и $LaNiO_3$ не наблюдается. Н. Раннев

63584. **Нейтронографическое исследование ориентации магнитных моментов атомов в кристаллах. Шульце** (Erforschung der Orientierung magnetischer Atommomente in Kristallen mittels Neutronen-Interferenzen. Schulze Gustav E. R.), Fortschr. Mineral., 1957 (1958), **35**, № 2, 135—150 (нем.)

Обзор. Библ. 27 назв.

63585. **Намагниченность в системе ильменит — гематит при низких температурах. Бозорт, Уолш, Вильямс** (Magnetization of ilmenite-hematite system at low temperatures. Bozorth R. M., Walsh Dorothy E., Williams A. J.), Phys. Rev., 1957, **108**, № 1, 157—158 (англ.)

См. РЖФиз, 1958, 15814.

63586. **Физические свойства ферромагнитных окислов. Вервел** (Fysische eigenschappen van ferromagnetische oxydes. Verweel J.), Ingenieur (Nederl.), 1958, **70**, № 2, 07—011 (гол.; рез. англ.)

Измерена зависимость проницаемости от частоты для некоторых Ni-Zn-ферритов. Резюме автора

63587. **Современные исследования магнитных свойств ферритов и родственных соединений. Ватанабэ**, Нихон киндзоку гаккайси, J. Japan Inst. Metals., 1957, **21**, № 9, A-217 — A-221 (японск.)

Обзор. Библ. 34 назв.

63588. **Тонкие ферромагнитные пленки. Магнитные свойства, выведенные из измерений электропроводности тонких пленок никеля. Коломбани, Гуро** (Les couches minces ferromagnétiques. Propriétés magnétiques déduites des études de comductibilité des couches minces de nickel. Colombani Antoine, Goureaux Guy), C. r. Acad. sci., 1958, **246**, № 13, 1979—1983 (франц.)

63589. **Исследование расположения атомов бора в колеманите $CaB_3O_4(OH)_3 \cdot H_2O$. Холуй, Петч** (A study of the boron sites in colemanite, $CaB_3O_4(OH)_3 \cdot H_2O$. Holuj F., Petch H. E.), Canad. J. Phys., 1958, **36**, № 1, 145—147 (англ.)

Кристаллы $CaB_3O_2(OH)_3 \cdot H_2O$ при комнатной т-ре обнаруживают слабые пьезо- и пироэлектрич. свойства, а при т-ре ниже —2,5° — сегнетоэлектрические. С целью выяснения характера фазового перехода при —2,5° и определения расположения атомов B в элементарной ячейке исследованы квадрупольные расщепления линий магнитного резонанса на ядрах Al^{27}. При ~20° наблюдаются 14 линий, группирующихся около центральной сильной линии с частотой 11,98 *Мгц* при напряженности внешнего поля 8750 э; интервалы между линиями зависят от ориентации кристалла в магнитном поле. Спектр хорошо интерпретируется, если 12 атомов B^{11} в ячейке разделить на 3 группы по 4 атома в группе, так что в каждой группе атомов тензоры градиента напряженности электрич. поля различаются лишь ориентацией главных осей. Для указанных трех групп атомов получены следующие значения констант квадрупольного взаимодействия: 0,436, 0,309, 2,540 *Мгц* и $\eta = 0{,}48$, 0,83, 0,058 (η — коэф. асимметрии). Анализ показывает, что первые 2 группы атомов лежат внутри слегка деформированных тетраэдров O_4, а третья — в центре треугольника (также слегка деформированного) O_3. Главная z — ось тензора ∇E этой группы атомов близко совпадает с нормалью к плоскости O_3. При т-рах ниже —2,5° каждая из линий расщепляется на 2 компоненты; показано, что в сегнетоэлектрич. кристаллах остаются лишь оси симметрии 2-го порядка. К. Валиев

63590. **Получение монокристаллов метатитаната свинца из расплава $PbO - B_2O_3 - TiO_2$. Шолохович М. Л.**, Ж. неорган. химии, 1958, **3**, № 5, 1214—1219

Визуально-политермическим методом плавкости изучена часть поверхности кристаллизации системы $PbO - B_2O_3 - TiO_2$. Очерчены границы полей кристаллизации PbO, Pb_2TiO_4, $PbTiO_3$ (I) и TiO_2. Установлена возможность получения кристаллов I из расплавов $PbO - TiO_2 - B_2O_3$ и указаны наиболее рациональные конц-ии компонент для получения крупных кристаллов I. Из расплавов (50% PbO + 50% B_2O_3) — 20% I и (50% PbO + 50% B_2O_3) — 40% (75% PbO + 25% TiO_2) получены монокристаллы I. Отмечается большая растворимость I в расплавах $PbO - B_2O_3$, хорошая кристаллизация при относительно низких т-рах, светлая окраска и прозрачность кристаллов, более низкие элект-

ропроводность и угол потерь в сравнении с кристаллами, полученными из других р-рителей. Система $PbO - B_2O_3 - TiO_2$ рекомендована как наиболее подходящая для получения монокристаллов I.

По резюме автора

63591. **Рост пластинчатых кристаллов дигидрофосфата аммония из растворов.** **Огава** (Ogawa Tomoya), Оё буцури, J. Appl. Phys., Japan, 1957, 26, № 10, 526—527 (японск.)

63592. **Об опытах кристаллизации сегнетовой соли на сферических затравках.** **Гюльцов, Клебер** (Über Wachstumsversuche an Seignettesalz-Kugeln. Gülzow H., Kleber W.), Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., 1957, № 9, 193—206 (нем.)

Исследован рост кристаллов сегнетовой соли при т-рах 28,5—15,0°. Морфологич. развитие простых форм изучено по стадиям гониометрически и рефлектографически. Кроме обычно встречающихся простых форм, обнаружены также формы {201}, {221}, {$\bar{2}\bar{2}$1}, {121}, {1$\bar{2}$1} и {131}. Описаны особенности роста кристаллов при т-рах ниже и выше т-ры Кюри (~24°). Э. Г.

63593. **Метод получения больших монокристаллов при перекристаллизации.** **Додо** (Dodo Tarô), Оё буцури, J. Appl. Phys., Japan, 1957, 26, № 12, 677 (японск.)

63594. **Кристаллизация нефелина из промышленных стекол.** **Верешш** (Crystal lization of nephelite from industrial glasses. Veress Z.), Period. polytechn. Chem. Engng, 1957, 1, № 3, 245—255 (англ.)

63595. **Спиральный рост культивированных жемчужин.** **Вада, Хирано** (Wada K., Hirano K.), Киндзоку буцури, Metal Phys., 1957, 3, № 2, 77—78 (японск.)

63596 **О монокристаллах дигидрофосфата аммония.** **Охара, Масутани,** Дэнси когё, Electronician, 1957, 6, № 9, 27—36 (японск.)

63597. **Исследование влияния температуры на ориентированные срастания кристаллов органических веществ.** **Брандштеттер-Кунерт** (Untersuchungen über den Einfluß der Temperatur auf die orientierte Kristallabscheidung organischer Stoffe. Brandstätter-Kuhnert M.), Z. Kristallogr., 1958, 110, № 1, 1—10 (нем.; рез. англ.)

Исследовалось влияние повышения т-ры подложки и нарастающего в-ва при возникновении ориентированного нарастания органич. кристаллов на органич. подложке. При повышении т-ры нарастающего в-ва облегчаются условия возникновения закономерного срастания. В ряде случаев ориентированное нарастание начинало появляться только при определенной т-ре, ниже которой нарастание было неориентированным. При повышении т-ры подложки условия для возникновения закономерных срастаний становятся менее благоприятными и иногда кристаллизация становится неориентированной. При возникновении срастаний органич. в-в условия роста оказываются примерно теми же, что и для других в-в. Рассмотрены усложнения, которые бывают связаны с широтой проявления полиморфизма среди органич. в-в. Указывается, что у органич. соединений наличие свежей и абсолютно чистой подложки играет меньшую роль, чем у неорганических. В. Франк-Каменецкий

63598. **Металлографическое исследование облученного урана.** **Блок** (Examen métallographique d'uranium irradie. Bloch J.), Acta Metallurgica, 1958, 6, № 2, 126—127 (франц.)

63599. **Реальгар из рудника Арафунэ, префектура Гумма.** **Такано, Такано, Ито** (Takano Kotoyo, Takano Yukio, Ito Kazuaki), Ганоэки кобуцу косё гаккайси, J. Japan. Assoc. Mineral., Petrol. and Econ. Geologists, 1957, 41, № 6, 235—246 (японск.)

63600. **Диаграмма рекристаллизации рения.** **Савицкий Е. М., Тылкина М. А., Поварова К. Б.,** Докл. АН СССР, 1958, 119, № 2, 274—277

Методами рентгенографич. и микроструктурного анализов и измерением твердости установлена диаграмма рекристаллизации (Р) литого (I) и металлокерамич. (II) рения после холодной деформации (ХД) прокаткой со степенью обжатия до 60% (для I) и до 48% (для II). Т-ра начала Р I понижается до 1200° при 40—60% ХД (с 1750° при 5%), для II — до 1500° при 48% ХД (с 1850° при 5%). Отмечено, что II имеет меньший размер зерен, чем I. Re не имеет склонности к резкому росту зерен даже при т-рах отжига 2000—2400°. Диам. зерен Re, деформированного со степенью обжатия большей критической, не превышает 15—20 μ (II) и 100 μ (I). Оптимальные т-ры отжига Re, деформированного со степенью обжатия > 10%, составляют 1750—2400°. Л. Витинг

63601. **Изучение кристаллов парафина с помощью фазовоконтрастного микроскопа.** **Яги Сабуро, Нэгоро Кадзуо,** Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1957, 8, № 12, 1112—1119 (японск.)

63602. **Фазово-контрастная микроскопия.** **Леруа** (Microscopie par contraste de phase. Leroy Marcel), Ingr chimiste, 1958, 40, № 211, 21—26 (франц.)

63603 К. **Дислокации в кристаллах.** **Рид** Перев. с англ. (Les dislocations dans les cristaux. Read W. T. Trad. de l'angl. Paris, Dunod, 1957, XVI, 237 p., ill., 2650 fr.) (франц.)

63604 К. **Полупроводники.** **Райт Д. А.** Перев. с англ. М., Изд-во ин. лит., 1957, 158 стр. илл., 7 р. 40 к.

63605 Д. **К теории F-центров в щелочно-галоидных кристаллах.** **Чхартишвили Ю. В.** Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Тбилисск. ун-т, Тбилиси, 1958

63606 П. **Раздвойникование кристаллов.** **Причард** (Crystal detwinning. Prichard Arthur C.) [United States of America as represented by the Secretary of the Army]. Пат. США 2767067, 16.10.56

Патентуется метод раздвойникования пъезоэлектрич. кристаллов. Приводится описание метода и схема установки по превращению дофинейских двойников кварца в монокристаллы. Метод состоит в одновременном действии на кристалл электрич. поля определенной частоты и постепенного нагрева кристалла до т-ры выше т-ры $\beta \rightarrow \alpha$ превращения кварца с постепенным затем его охлаждением. Н. Синельников

См. также: Рентгеногр. исслед. 63714, 63716. Электроногр. исслед. 63448, 63794. Электронномикроскопич. исслед. 24334. Магнитный резонанс 63471, 63472, 63756. Фазовые превращения, полиморфизм 63701, 63702, 63704, 63706. Магнитные св-ва 63486. Спектры и др. оптич. св-ва 63465. Кристаллохимия 65694; 24466Бх. Природа хим. связи 63423. Природный сульфатапатит 64069

ЖИДКОСТИ. АМОРФНЫЕ ТЕЛА. ГАЗЫ

Редактор *А. Б. Алмазов*

63607. **Эффективные сечения перезарядки водородных частиц большой энергии при соударениях с молекулами газов.** **Барнетт, Рейнолдс** (Charge exchange cross sections of hydrogen particles in gases at high energies. Barnett C. F., Reynolds H. K.), Phys. Rev., 1958, 109, № 2, 355—359 (англ.)

Измерены эффективные сечения σ_{01} потери и захвата электрона атомами и ионами водорода с энергией от 25 *кэв* до 1 *Мэв* при соударениях с молекулами H_2 и N_2 и атомами He и Ar. Пучок быстрых атомов водо-

рода получался путем нейтр-ции пучка протонов, ускоренного в электростатич. ускорителе, в проточной газовой мишени. Эффективное сечение σ_{01} определялось по ослаблению интенсивности пучка атомов водорода, проходившего через камеру столкновений, заполненную исследуемым газом. Для определения σ_{10} захвата электрона протоном авторы измеряли отношение $N+/N^0$ числа протонов к числу атомов водорода в пучке равновесного состава, образовавшегося при прохождении пучка водородных частиц через газовую мишень равновесной толщины. Сечение σ_{10} вычислялось из соотношения $N+/N^0 = \sigma_{01}/\sigma_{10}$. Наблюдается хорошее согласие эксперим. значений сечений σ_{01} и σ_{10} в H_2 с данными опубликованных ранее теоретич. расчетов. Зависимость σ_{01} от скорости атомов как для легких газов H_2 и He, так и для N_2 и Ar соответствует ф-лам Бора (Bohr N., Kgl. Danske Videnskab, Selskab, Mat.-fys. Medd., 1948, 18.8). Для сечения захвата σ_{10} сравнение с теорией Бора не показывает столь хорошего согласия эксперимента с теорией, как в случае σ_{01}. В H_2 сечение σ_{10} уменьшается пропорционально v^{-10}; в аргоне это сечение уменьшается пропорционально $v^{-3,7}$, в то время как по теории Бора $\sigma_{10} \sim v^{-6}$. Более или менее хорошее соответствие с теорией имеет место для азота ($\sigma_{10} \sim v^{-6,5}$). Я. Фогель

63608. **Эффективные сечения перезарядки гелиевых частиц при соударениях с молекулами газов. Барнетт, Стир** (Sharge exchange cross sections for helium ions in gases. Barnett C. F., Stier P. M.), Phys. Rev., 1958, 109, № 2, 385—390 (англ.)

Измерены эффективные сечения σ_{01} потери электрона атомами гелия с энергией от 4 до 200 *кэв* при соударениях с молекулами H_2, N_2, O_2 и атомами He, Ne и Ar. Пучок быстрых атомов гелия получался путем нейтр-ции пучка ионов He^+, ускоренного с помощью коватрона, в проточной газовой мишени. Эффективное сечение σ_{01} определялось по ослаблению интенсивности пучка атомов гелия, проходившего через камеру столкновений, заполненную исследуемым газом. Для определения σ_{10} захвата электрона протоном авторы измеряли отношение $N+/N^0$ числа ионов He^+ к числу атомов гелия в пучке равновесного состава, образовавшегося при прохождении пучка гелиевых частиц через газовую мишень равновесной толщины. Сечение σ_{10} вычислялось из соотношения $N+/N^0 = \sigma_{01}/\sigma_{10}$. При измерении σ_{01} было замечено, что величина измеренного сечения зависит от давления газа в газовой мишени, в которой происходит нейтр-ция ионов He^+. Величина σ_{01} сначала уменьшается с увеличением давления в газовой мишени, а затем достигает постоянного значения. Подобный же эффект наблюдается для атомов Ne, но не наблюдается для атомов H и N. Авторы объясняют этот факт тем, что пучок атомов гелия, образовавшийся в реаультате нейтр-ции ионов He^+, состоит из атомов He в основном состоянии и метастабильном состоянии $1s2s^3S_0$. Измеренные авторами σ_{01} относятся к пучку с равновесной конц-ией атомов He в основном и возбужденном состояниях. Эффективное сечение σ_{01} монотонно возрастает с увеличением энергии атомов гелия, достигая значения 10^{-16} *см*^{2} при 200 *кэв*. σ_{10} для всех газов, кроме гелия, проходит через максимум. Сечение резонансной перезарядки He^+ в He монотонно растет с уменьшением энергии ионов He^+. Я. Фогель

63609. **Относительно уравнения переноса для разреженных газов. Пригожин, Энен** (On the transport equation for dilute gases. Prigogine I., Henin F.), Physica, 1958, **24**, № 3, 214—230 (англ.; рез. франц.)

Исследуется приближение к равновесию однородного газа, молекулы которого взаимодействуют по произвольному закону (причем взаимодействие неслабое). При записи гамильтониана в форме $H = H_0 + \lambda V$ проблема сводится к числу сохраняемых членов разложения по степеням λ и к выделению членов, которые остаются существенными в предельных случаях бесконечного разрежения (конц-ия $C \to 0$) и времени $t \to \infty$. Таким путем находится «головное» ур-ние; в частном случае им будет классич. ур-ние Больцмана. Развитый метод позволяет выяснить роль большого числа степеней свободы. Построены диаграммы для классификации эффектов взаимодействия и показано, что в предельном случае бесконечного разрежения диаграммы очень просты. Из резюме автора

63610. **Пробеги и удельная ионизация многозарядных ионов в газах. Теплова Я. А., Николаев В. С., Дмитриев И. С., Фатеева Л. Н.**, Ж. эксперим. и теор. физ., 1958, 34, № 3, 559—568 (рез. англ.)

Использовался сфокусированный пучок ионов, выведенных из 72-*см* циклотрона. Проходя через систему щелей сечением 1×10 *мм*^{2}, пучок попадал в регистрирующую аппаратуру. Метод измерения состоял в том, что регистратор заряженных частиц, закрепленный на подвижном штоке, передвигался по траектории пучка внутри камеры торможения для измерения относительной ионизации вдоль пробега. Измерены пробеги и уд. ионизация ионов от Be до Ne в воздухе, Ar и водороде при скоростях от $1,5 \cdot 10^8$ до $12 \cdot 10^8$ *см/сек*. При $v \leqslant 5 \cdot 10^6$ *см/сек* уд. ионизация и пробеги ионов приблизительно пропорциональны скорости v частиц. При больших скоростях пробеги пропорциональны v^2, а кривые уд. ионизации имеют пологий максимум, подобно кривой Брэгга для α-частиц. Термозная способность в-ва неодинакова для разных ионов и убывает с увеличением иона. В. Цукерман

63611. **О применении теории размерностей к уравнениям состояния газа при наличии трех имеющихся в распоряжении постоянных. Петеё** (Über die Anwendung der Dimensionstheorie auf Gaszustandsgleichungen mit drei verfügbaren Konstanten. Petheö A.), Period. polytechn. Chem. Engng, 1957, **1**, № 3, 199—202 (нем.)

Вывод основывается на следующем положении: если величина p связана с величинами $p_1, p_2, \ldots, p$ функциональной зависимостью $p = f(p_1, p_2 \ldots p_n)$, то размерности правой и левой частей этого равенства должны совпадать; поэтому правая часть должна состоять из суммы членов одинаковой размерности, совпадающей с размерностью p. Ур-ние состояния в общей форме имеет вид: $P = (RT/V) \Sigma m \, \Sigma n \, C_{mn} (b/V)^n (a/RTV)^m$, где C_{mn} — безразмерные постоянные, а размерности a и b выражаются ф-лами: $a \sim [P]^{x_1} [V]^{x_2} [T]^{x_3}$, $b \sim [V]$ (x_1, x_2, x_3 — подобранные надлежащим образом параметры). Показано, что ур-ния Ван-дер-Ваальса и Дитеричи являются частными случаями этого ур-ния. Общая форма ур-ния использована для доказательства теоремы соответственных состояний. В. Цукерман

63612. **Второй вириальный коэффициент паров метилхлорида. Уитло-Грей, Ривс, Боттомли** (Second virial coefficient of methyl chloride vapour. Whytlaw-Gray R., Reeves C. G., Bottomley G. A.), Nature, 1958, 181, № 4614, 1004 (англ.)

Сообщается, что уточненное значение второго вириального коэф. *n*-метилхлорида равно 416 ± 1 *см*^{3}*/моль* при 22° С. В. Цукерман

63613. **Свечение газов под действием мягкого рентгеновского излучения. Самылов С. В., Цукерман В. А., Модель И. Ш.**, Ж. эксперим. и теор. физ., 1958, **34**, № 3, 599—608 (рез. англ.)

Измерена зависимость свечения различных металлов от давления воздуха в камере. Камера для изучения светимости металлов имела два окна, одно из которых (бериллиевое) служило для впуска рентгенов-

ского излучения, а через другое (стеклянное) производилось наблюдение световых явлений; исследуемая металлич. пластинка помещалась в пучке рентгеновских лучей напротив 2-го окна. Собственная рентгенолюминесценция металлич. поверхностей при потоках интенсивностью до 600 рентген/сек не обнаружена. Наблюдаемое свечение поверхности металла (Pt, Sn, Mo, Cu, Be) в воздухе связано с люминесценцией примыкающего к поверхности тонкого слоя газа под действием фотоэлектронов, выбитых из металла рентгеновскими квантами. Исследована также рентгенолюминесценция воздуха, азота, аргона и некоторых газовых смесей при 760—0,01 *мм* рт. ст., возбужденная излучением с длиной волны 0,3—1,5 А. Основную роль в возбуждении свечения газов играют фотоэлектроны и электроны отдачи, образующиеся при взаимодействии рентгеновских квантов с атомами газа. Полученные данные удовлетворительно объясняются сочетанием механизма газокинетич. тушения возбужденных уровней и поглощением рентгеновских лучей газом. Средняя эффективность светового выхода по эксперим. данным составила для аргона и воздуха при нормальных условиях соответственно $5 \cdot 10^{-4}$ и $2 \cdot 10^{-4}$ световых фотонов на один поглощенный рентгеновский квант с длиной волны 1,2 А и $9 \cdot 10^{-4}$ и $5 \cdot 10^{-4}$ фотонов на квант с длиной волны 0,6 А. В. Цукерман

63614. О движении атомов в квазикристаллическом аргоне. Нарди (On the atomic motions in quasi-crystalline argon. Nardi V.), Nuovo cimento, 1958, 7, № 4, 545—551 (англ.; рез. итал.)

Рассматривается вопрос о физ. состоятельности квазикристаллич. модели жидкости вблизи т-ры плавления, причем предполагается, что плавлению предшествует диффузия путем обмена мест атомами. На основе предположения о квазикристаллич. структуре жидкого Ar рассчитывается энергия обмена положениями для двух атомов. Отношение эксперим. значения энергии испарения, приходящейся на один атом, к теоретич. значению энергии обмена оказалось равным 1,4 (вблизи точки плавления). С учетом соответствия явлений в твердом и жидком состояниях утверждается, что в жидкости вблизи точки плавления процесс диффузии происходит путем обмена мест двумя молекулами. Остальные, более сложные, процессы обмена также могут иметь место при диффузии, но ввиду их высокой энергии активации они происходят с гораздо меньшей вероятностью. Обсуждается различие в движении атомов в жидкостях и твердых телах и показывается, что этим различием можно объяснить обнаруженные на опыте особенности структуры жидкого и твердого Ar. Л. Борисоглебский

63615. Жидкие металлы. II. Рентгеновское рассеяние жидкой ртутью и интерпретация плотнейшей атомной упаковки. Лукеш, Хауленд, Эпстейн, Пауэрс (Liquid metals. II. X-ray diffraction by liquid mercury and the distance of closest atomic approach. Lukesh Joseph S., Howland William H., Epstein Leo F., Powers Marion D.), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 10, 1923—1924 (англ.)

Сообщение I см. РЖХим, 1955, 5256

63616. Доказательство существования конвекционных токов, вызываемых диффузией. Фрейзе (Mise en evidence du courant de convection provoqué par la diffusion. Freise V.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1957, 54, № 11-12, 879—884. Discuss., 884 (франц.)

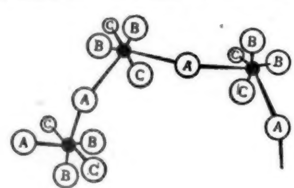
При взаимной диффузии двух жидкостей, сильно отличающихся по плотности, напр. C_2H_5J и *трет*-бутилового спирта, наблюдалось при увеличениях ×250 и ×600 поведение коллоидов, суспендированных в этих жидкостях; подходящим коллоидом является растворимая в эфире фракция сырого каучука. Коэф. диффузии коллоида $\sim 10^{-8}$ *см/сек*. Для наблюдения применялся гематиметр, состоящий из камеры с иммерсионным маслом. Водн. р-р спирта вводится посредством капиллярной трубки. Молекулы коллоида движутся в направлении градиента плотности. Наблюдаемый эффект аналогичен эффекту Киркендаля при диффузии в металлах. Б. Анваер

63617. Соотношение между поверхностным натяжением и скрытой теплотой парообразования и его приложение к изучению структуры жидкости. Чаттерджи (Relation between surface tension and latent heat of vapour and its application to the study of liquid structure. Chatterjee P. K.), J. Technol., 1957, 2, № 1, 49—57 (англ.)

Принимается, что потенциальная энергия взаимодействия между молекулами имеет вид: $-Ar^{-p} + Br^{-q}$. Получено соотношение: $\varphi/S = \chi(p)$, где $\Phi = 25(M/\rho)^{1/3}\rho\lambda$ (M — мол. вес, ρ — плотность жидкости, S — поверхностная энергия, приходящаяся на единицу площади, λ — теплота парообразования), $\chi = \chi(p)$ — функция только давления. На литературном эксперим. материале показано, что молекулы неионных, неметаллич. и неассоциированных (простых) жидкостей взаимодействуют с потенциальной энергией, соответствующей $p = 6$. В. Цукерман

63618. Структура жидкой пятифтористой сурьмы. Гофман, Холдер, Джолли (The structure of liquid antimony pentafluoride. Hoffman Charles J., Holder Bert E., Jolly William L.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 3, 364—366 (англ.)

Сняты спектры ядерного магнитного резонанса SbF_5 чистоты 99,2%. Результаты интерпретируются на основе следующей модели: жидкая SbF_5 представляет собой длинные цепи групп SbF_6^-, причем в каждой группе пара атомов F является общей для двух соседних групп. На рис. черными кружками обозначены атомы Sb, светлыми — атомы F, *A* — атомы, осуществляющие мостиковую связь между группами, *B* — атомы в *транс*-положении по отношению к атомам *A*, *C* — атомы в *транс*-положении по отношению друг к другу. Расстояния атомов F от атома Sb возрастают в последовательности *B* — *C* — *A*. Модель обсуждается в рамках электростатич. теории и теории МО.



В. Цукерман

63619. Импульсная методика фиксированных расстояний и ее применение к исследованию поглощения ультразвука в критической области этилацетата. Соболев В. Д., Уч. зап. Моск. обл. пед. ин-т, 1956, 43, 101—108

Разработана и опробована методика определения поглощения ультразвука, основанная на объединении импульсных методик с переменным и фиксированным расстоянием кварц — рефлектор. Для проверки измерены коэф. поглощения α ультразвука (частота 12 *Мгц*) в *н*-бутиловом спирте в интервале т-р 0—90° и в толуоле при 20—270°. Максим. расхождение с литературными данными $\sim 5\%$. Измерены скорости ультразвука в этилацетате (I) в крит. и закрит. областях. Рассчитаны теплоемкости I при постоянном объеме C_v в крит. области. В крит. точке $C_v = 2{,}15$ *дж/г град*. Со стороны жидкой фазы α измерен

при частотах ν 5—9 *Мгц*. В крит. области α/ν^2 быстро возрастает и в крит. точке аномально велико. Измерение α при разных ν обнаружило наличие в крит. области релаксационных явлений (частота релаксации 7,5 *Мгц*). Энергия активации релаксационного процесса 1,9 *ккал/моль*. Релаксирующая часть теплоемкости 0,2 *кал/град моль* (при 220°). Релаксационные явления в крит. области — одна из причин расхождения величин C_v, определенных акустически и калориметрически. Б. Кудрявцев

63620. **Амплитуда колебаний кварцевой пластинки, колеблющейся в жидкости. Партхасаратхи, Сингх** (Amplitude of a quartz plate vibrating in liquids. Parthasarathy S., Singh Harkrishan), Nature, 1958, 181, № 4604, 260 (англ.)

На основании термометрич. измерения мощности ультразвука P вычислены амплитуды колебаний ξ источника звука в жидкости с поверхностью S по ф-ле $P = 2\pi^2\rho\xi^2N^2Sc$, в которой ρ — плотность жидкости, c — скорость звука в ней, N — частота ультразвука. При разности потенциалов V на обкладках кварцевой пластинки 155—173 *в* $\xi \cdot 10^9$ колеблется в зависимости от жидкости, в которую погружена пластинка, от 0,72 до 1,96 *см*. Найденные таким образом величины на 10—25% меньше амплитуд колебаний кварцевой пластинки, рассчитанных на основании данных о V, ρ, c, а также упругих и пьезоэлектрич. постоянных кварца. Б. Кудрявцев

63621. **Свойства жидкого He^3 при низких температурах. Брюкнер, Гаммел** (Properties of liquid He^3 at low temperature. Brueckner K. A., Gammel J. L.), Phys. Rev., 1958, 109, № 4, 1040—1046 (англ.)

Метод, предложенный одним из авторов (Брюкнер) для описания свойств ядра, применяется для изучения свойств ферми-жидкости He^3 при низких т-рах. Взаимодействие между атомами He^3 учитывается потенциалами Бура (I) (Boer J. de, Michels A., Physica, 1938, 5, 945) и Айнтема — Шнейдера (II) (Yntema J. L., Schneider W. G., J. Chem. Phys., 1950, 18, 641), которые отличаются друг от друга лишь на очень малых расстояниях между частицами. Однако это отличие существенно сказывается на всех результатах, причем, как утверждают авторы, потенциал I дает значительно худшие результаты с точки зрения сравнения с экспериментом, чем потенциал II. Поэтому в работе приведены лишь результаты, полученные с помощью потенциала II. Вычислены энергия связи атомов He^3 как функция плотности (минимум ее определяет равновесную плотность жидкости He^3), теплоемкость He^3 при низких т-рах (с помощью которой определяется отношение эффективной массы атомов He^3 к их истинной массе как функция плотности) и магнитная восприимчивость. Все вычисленые величины довольно хорошо согласуются с опытом. А. Рухадзе

63622. **Стекла и строение молекул. Пешес** (Verres et architectures moléculaires. Peychès Ivan), Mém. Soc. ingrs civils France, 1956, 109, № 3, 163—173 (франц.)

63623. **Эффекты, вызванные облучением боросиликатного стекла нейтронами и их обнаружение путем измерений скорости и затухания ультразвука. Труэлл, Клерк, Леви** (Neutron irradiation effects in borosilicate glass and their detection by ultrasonic attenuation and velocity measurements. Truell Rohn, Klerk John de, Levy Paul W.), J. Appl. Phys., 1958, 29, № 2, 225—226 (англ.)

Боросиликатное стекло, содержащее 28 вес.% B_2O_3 или 8% B, включая 1,5% B^{10}, облучалось в реакторе медленными нейтронами. При времени облучения >60 мин. образец растрескивался. После облучения в течение 30 мин. затухание ультразвука (ν = 50 *Мгц*) повышалось почти на 50%. Скорость звука (СЗ) в необлученном образце с повышением ν от 10 до 50 *Мгц* понижается на 0,7%, а в облученном (за время <60 мин.) повышается на ~2,3%. СЗ в облученном образце при ν = 10 *Мгц* уменьшается, а при 50 *Мгц* повышается по сравнению со СЗ в необлученном образце. При ν = 30 *Мгц* СЗ почти одинакова в обоих образцах. П. Бокин

См. также: Термодинамика и статистическая физика 63647, 63652, 63677

РАДИОХИМИЯ. ИЗОТОПЫ

Редакторы *Д. Л. Агеева, В. И. Левин, Г. А. Соколик*

63624. **Методика применения радиоактивных изотопов в химических исследованиях. Гетов** (Methodik der Anwendung radioaktiver Isotope bei chemischen Untersuchungen. Getoff Nikola), Atompraxis, 1957, 3, № 12, 458—468 (нем.)

Краткое руководство для хим. работ с радиоизотопами. Рассмотрены методы колич. анализа с помощью меченых атомов. Библ. 67 назв. Е. Валов

63625. **Химия и систематика ядер технеция, прометия, астата и франция. Краккаи** (Chemie und Kernsystematik der Lückenelemente. Krakkay Tibor von), Fortschr. chem. Forsch., 1958, 3, № 4, 738—821 (нем.)

Обзор вопросов химии, физики и ядерной физики Tc, Pm, At и Fr. Специально рассматривается вопрос о возможности существования стабильных изотопов указанных элементов. К этой же группе элементов автор относит и Bk, ядерные свойства которого кратко рассмотрены. Библ. 209 назв. Н. Полянский

63626. **Еще о наиболее распространенных изотопах. Влодарский** (Nochmals: Die häufigsten Isotope. Wlodarski J.), Math. und naturwiss. Unterr., 1958, 10, № 10, 463—464 (нем.)

Иллюстрации к предыдущей работе (РЖХим, 1957, 33831). В. Любимов

63627. **Точные измерения периодов полураспада. Караваев Ф. М., Русинова С. А.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та метрол., 1957, вып. 30 (90), 132—142

Произведен анализ точности измерений $T_{1/2}$ методами последовательных измерений активности и дифференциальной камеры (ДК). Обычная ДК состоит из двух одинаковых ионизационных камер (ИК), включенных навстречу одна другой; электрометрич. устройством измеряется разность ионизационных токов. В одну из ИК помещался исследуемый образец, в другую — Ra-эталон. Измерения $T_{1/2}$ методом ДК произведены на двух установках: в ДК обычного типа и установке, состоящей из трех ИК, из которых одна включается поочередно навстречу двум другим; проверка препаратов на радиоактивные примеси производилась на люминесцентном спектрометре и длительным исследованием счетными трубками после окончания основных измерений. Критерием являлась прямолинейность графика $\lg A = f(T)$ в течение $\sim 8T_{1/2}$. Методом ДК измерены $T_{1/2}$ у Na^{24}, Cr^{51}, Zn^{65} и Ag^{110}. $T_{1/2}$ Na^{24} 14,98 ± 0,02 года; $T_{1/2}$ Cr^{51} был найден 27,85 ± 0,02 дня для одного препарата и 28,04 ± 0,16 дня для другого; $T_{1/2}$ Zn^{65} 244,6 ± 0,6 дня; $T_{1/2}$ Ag^{110} 250,8 ± 0,3 дня. Д. Агеева

63628. **Распад долгоживущего изомера Ho^{166}. Грейс, Тейлор, Триси** (The decay of long-lived holmium 166. Grace M. A., Taylor R. T., Treacy P. B.), Philos. Mag., 1958, 3, № 25, 90—96 (англ.)

Уточнены энергии линий γ-спектра Ho^{166} (>30 лет): γ_1 80,3, γ_2 184, γ_3 718, γ_4 817, γ_5 280, γ_6 438 и γ_7 537 *кэв*. Применение схемы совпадений и исследование сум-

марных пиков позволило установить энергетич. уровни ядра Er^{166} (в скобках значения соответствующих спинов): $I_1(2+) = \gamma_1$, $I_2(4+) = \gamma_1 + \gamma_2$, $I_3(6+) = \gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_5$, $I_4(5) = \gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3$ или $I_4 = \gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_5 + \gamma_6$, $I_5 = \gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3 + \gamma_{5'}$, $I_6(\not> 6) = \gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3 + \gamma_4$ или $I_6 = \gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3 + \gamma_{5'} + \gamma_7$. Отношение вероятностей излучения $\gamma_3/(\gamma_5 + \gamma_6)$ и $\gamma_1/(\gamma_{5'} + \gamma_7)$ равно 1 : 0,15.

Б. Каплан

63629. Установление массового числа иттербия (1,8 часа). Бетс, Далингер, Манро (Mass assignment of the 1.8 hour ytterbium activity. Betts R. H., Dahlinger Olive F., Munro Donna M.), Canad. J. Phys., 1958, 36, № 1, 73—81 (англ.)

Образцы Yb_2O_3 в твердом виде и $Yb(NO_3)_3$ в водн. р-ре, содержащие $\sim 0{,}2\%$ Lu, облучались в ядерном реакторе в потоке $\sim 7 \cdot 10^{13}$ *нейтрон/см²* в 1 сек. в течение 1 и 62,7 часа, после чего были хроматографически разделены Lu и Yb (РЖХим, 1957, 26430). Полнота разделения была установлена радиометрически по величинам $T_{1/2}$ и γ-спектрам Yb^{175} (4,2 дня) Yb^{169} (31 день) и Yb (1,85 часа) в Yb-фракции, а также Lu^{177} (6,8 дня) и Lu^{176m} (3,7 часа) в Lu-фракции. $T_{1/2}$ определялись методом графич. анализа кривых распада обеих фракций. Кинетика накопления Lu^{177}, которая исследовалась путем определения временной зависимости отношений $Lu^{177} : Yb^{175}$ и $Lu^{177} : Lu^{176m}$, показывает, что Lu^{177} образуется в результате распада изотопа Yb с $T_{1/2} = 1{,}85$ часа. Поскольку массовое число Lu (6,8 дня) не вызывает сомнения, то Yb (1,85 часа) следует приписать массовое число 177. Уточнены $T_{1/2}$ Lu^{177} 6,75 ± 0,05 дня и Lu^{176m} 3,71 ± 0,04 часа.

Б. Каплан

63630. Влияние изотопов на средне-квадратичную амплитуду. Кимура (Isotope effect on the mean-square amplitude. Kimura Katsumi), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 5, 1213—1214 (англ.)

В простых молекулах влияние изотопного замещения на среднеквадратичную амплитуду колебаний $\langle \Delta l^2 \rangle$ (в Å²) для связанных и несвязанных пар атомов описывается ф-лой: $\langle \Delta l^2 \rangle - \langle \Delta l^{*2} \rangle = (\mu + \mu' - \mu^* - \mu^{*\prime}) \times h^2/64\pi^2 \kappa T$ (1), где μ и μ′ — приведенные массы атомов, образующих данную пару; звездочкой отмечены величины, относящиеся к изотопич. разновидностям этих атомов. Ф-ла (1) хорошо выполняется при комнатной т-ре для характеристич. частот $\nu_к < 1200$ *см⁻¹*. Для связей типа M—H и M—D вследствие больших значений $\nu_к$ ф-ла (1) неприменима и заменяется ф-лой: $\langle \Delta l^2_{MD} \rangle / \langle \Delta l^2_{MH} \rangle \approx 2^{-1/2}$; для связей C—H и C—D $\langle \Delta l^2 \rangle = 0{,}0062$ и 0,0046 соответственно, для связей O—H и O—D 0,0048 и 0,0034, для связей N—H и N—D 0,0054 и 0,0037.

В. Любимов

63631. О скорости переноса по пленке у растворов изотопов гелия. Есельсон Б. Н., Швец А. Д., Балбидзе Р. А., Ж. эксперим. и теор. физ., 1958, 34, № 1, 233—234

В двух сообщающихся по пленке He коленах стеклянной трубки диам. 1,08 *мм* разной длины при конденсации р-ра He^3 в He II образуется разность уровней жидкости и ниже λ-точки начинается перетекание р-ра от высокого уровня к низкому; по скорости изменения высоты уровня в одном из колен вычисляют скорость переноса по пленке $R = v\delta$ (δ — толщина пленки, v — скорость ее движения). R уменьшается с ростом конц-ии He^3 от 1,5 до 9,6% в ~ 2 раза и увеличивается с ростом т-ры. В изученной области т-р $\sim$ 2,0—2,2° K) $A = A\rho_s/\rho$, где $A = 3{,}2 \cdot 10^{-5}$ *см³/см сек*, ρ_s и ρ — плотности сверхтекучей и нормальной компонент в р-ре. Т-ра фазового перехода He I — He II, определенная по началу перетекания по пленке, удовлетворительно согласуется с ранее полученными данными (РЖХим, 1957, 50704).

В. Любимов

63632. К вопросу первичной ретенции в процессе Сциларда — Чалмерса. Свобода Кристиан, Ж. неорганич. химии, 1958, 3, № 1, 187—194

По определению автора, ретенция R — та часть радиоактивных атомов, которая при процессе Сциларда — Чалмерса получается во фракции первоначального соединения (ПС). В общем виде $R = \Sigma_{n=1}^{l} R_n \times \Pi_{m=1}^{n-1} (1 - R_m)$. Автор различает 4 типа ретенции ($l = 4$). Первичная (R_1) — вероятность того, что атом, активированный р-цией (n, γ), не освободится из первоначальной молекулы. R_2 — вероятность того, что освободившийся атом перейдет в форму ПС при горячих р-циях. R_3 — вероятность того, что освободившийся и уже охлажд. атом перейдет в ПС путем тепловых процессов. R_4 — вероятность радиационно-хим. перевода свободного радиоактивного атома в ПС. Выведены общие ф-лы для определения R_1 в случае испускания ядром одного, двух и трех γ-квантов захвата с учетом того, что на разрыв хим. связи может расходоваться только часть энергии отдачи, отвечающая внутреннему движению атома относительно остатка молекулы. Рассматривается возможность увеличения R_1 за счет эффекта внутренних неупругих соударений (РЖХим, 1957, 73992).

И. Звара

63633. Масс-спектрографическое определение выходов La^{139}, Pr^{141}, Pm^{147}, Sm^{151}, Sm^{152}, Eu^{153} при делении U^{233} и сечений поглощения Pm^{147} и Sm^{151}. Горшков В. К. В сб.: Физ. и теплотехн. реакторов. М., Атомиздат, 1958, 104—111

Описана методика и приведены результаты определений выходов продуктов деления в области массовых чисел 139—153 при облучении U^{233} в ядерном реакторе. Выходы определялись интегральным масс-спектрографич. методом (РЖХим, 1958, 1091) с применением «двухнитного» ионного источника с поверхностной ионизацией. Приведены следующие значения абс. выходов в %: La^{139} 5,91±0,23; Ce^{140} 6,16±0,24; Pr^{141} 5,57±0,19; Ce^{142} 6,07±0,24; Nd^{143} 5,19±0,17; Nd^{144} 3,84±0,15; Nd^{145} 2,88±0,08; Nd^{146} 2,24±0,07; Pm^{147} 1,53±0,06; Nd^{148} 1,07±0,04; Sm^{149} 0,70±0,03; Nd^{150} 0,49±0,02; Sm^{151} 0,33±0,03; Sm^{152} 0,21±0,02; Eu^{153} 0,13±0,02. Построенная по этим данным кривая зависимости выхода деления от массового числа обнаруживает небольшие нарушения плавности хода. Из сравнения этой кривой с результатами, полученными ранее на масс-спектрографе для продуктов деления U^{235} (РЖХим, 1958, 16967), авторы делают вывод, что кривая выхода осколков при делении U^{233} смещена относительно кривой для U^{235} примерно на одну массовую единицу в сторону легких масс. Заметно меньший выход Pr^{141} по сравнению с выходами Ce^{140} и Ce^{142} при делении U^{233} и U^{235} связывается с оболочечной или подоболочечной) структурой ядер. Определены сечения поглощения тепловых нейтронов для Sm^{151} и Pr^{147}, оказавшиеся равными соответственно $\sigma_{151} = 8000 \pm 1500$ и $\sigma_{147} = 90 \pm 20$ *барн*.

В. Васильев

63634. Соосаждение радиоэлементов с кристаллическими осадками. Меркулова М. С., Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 1, 25—28

Явление соосаждения ионов 2-валентных металлов с солями типа NaCl исследовалось на трех системах: NH_4J—PbJ_2—H_2O, NaCl—$PbCl_2$—H_2O и NaCl—$SrCl_2$—H_2O. Исследование проводилось путем изучения распределения микрокомпонентов (в качестве которых были взяты изотопы свинца: ThB, RaD и Sr^{89}) между кристаллами и р-ром данных систем по методу, разработанному В. Г. Хлопиным. Так как процесс соосаждения не мог быть отнесен ни к одному из уже известных типов, сделано предположение, что связы-

вание ионов 2-валентных металлов кристаллами типа NaCl идет в 2 стадии, из которых первая является образованием твердых р-ров замещения, а вторая — образованием адсорбционных слоев. Л. Громов

63635. **Распределение микрокомпонента между расплавом и кристаллической фазой. Клокман В. Р.,** Ж. неорган. химии, 1958, **3**, № 1, 33—35

Изучено распределение микрокомпонента между расплавом и кристаллами изоморфных солей. В качестве микрокомпонента взяты изотопы Ra, Pb, а в качестве макрокомпонента — соли Ba, Pb, Sr и Ca. Показано, что распределение микрокомпонента между расплавом и изоморфной твердой фазой подчиняется закону Хлопина, т. е. коэф. кристаллизации *D* постоянен и не зависит от кол-ва выделенной твердой фазы и способа ее выделения. В системах LaF_3—KF—RaF_2 и LaF_3—RbF—RaF_2 изучено распределение между расплавом и кристаллами неизоморфных солей. Установлено, что замена галогенида щел. металла на $CdCl_2$ и $ZnCl_2$ в системах с $BaCl_2$ и $PbCl_2$ приводит к уменьшению значения коэф. кристаллизации Ra, а при т-рах 410° и ниже, $RaCl_2$ с $PbCl_2$ не сокристаллизуются, что объяснено наличием полиморфного превращения $PbCl_2$ в интервале 410—420° М. Подоба

63636. **Определение константы распределения В. Г. Хлопина методом частичной перекристаллизации твердой фазы. Гребенщикова В. И., Брызгалова Р. В.,** Ж. неорган. химии, 1958, **3**, № 1, 36—39

Описан метод определения константы В. Г. Хлопина *D* путем частичной перекристаллизации твердой фазы с применением радиоактивных индикаторов. В качестве примера приведены эксперим. материалы по изучению распределения Am^{241} между кристаллами $La_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O$ и его р-ром в 1,5 н. HNO_3 — 0,1 *M* $H_2C_2O_4$ при 20°. Предложенный метод дает возможность определять *D* значительно быстрее, чем по ранее описанным методам, не уступает им в точности и может быть применен для труднорастворимых солей в широком диапазоне изменения т-ры системы. Л. Громов

63637. **Разделение изотопов хроматографией и электрофорезом. Шемла** (Separation d'isotopes par chromatographie et par electrophorese. Chemla Marius), J. Chromatogr., 1958, **1**, № 1, 2—23 (франц.)

Обзор работ по разделению изотопов методами ионообменной и газовой адсорбционной хроматографии, электромиграции зоны двух изотопов в монокристаллах и на бумаге (в р-рах и расплавах) и электромиграции в противотоке (в р-рах и расплавах). Библ. 45 назв. В. Любимов

63638. **Реакции изотопного обмена. II. Быстрий обмен галогенами между $SiCl_4$ и $(CH_3)_4NCl$ и удобный метод приготовления хлорсиланов, меченных Cl^{36}. Хербер** (Isotopic exchange reactions. II. The rapid halogen exchange between $SiCl_4$ and $(CH_3)_4NCl$, and a convinient method for the preparation of Cl^{36} labeled chlorosilanes. Herber Rolfe H.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 3, 379 (англ.)

Исследован изотопный обмен хлором между $(CH_3)_4NCl$ (I) и $SiCl_4$ (II) при 0, 30 и 50°. $(CH_3)_3SiCl$ (III) также обменивается с I при комнатной т-ре. Обмен протекает быстро и может служить методом приготовления меченных Cl^{36} II и III. Автор указывает на возможный гетерог. характер механизма обмена. Предыд. сообщение см. РЖХим, 1958, 17062. В. Левин

63639. **Химические методы, применяемые при β-спектроскопическом исследовании редкоземельных элементов. Хансен, Шелайн** (Chemical techniques used in connection with β-spectroscopic work on rare earth elements. Hansen P. Gregers, Sheline R. K.), Nucl. Instrum., 1958, **2**, № 1, 39—43 (англ.)

Для снятия β-спектров короткоживущих редкоземельных элементов, получающихся в результате α- или *d*-облучений в циклотроне, предлагается ускоренная методика подготовки образцов, включающая изготовление мишени путем выпаривания ацетонного р-ра (5 *мг*) окиси исходного элемента на Au-пластинке (РЖХим, 1955, 54543), однократное (в случае α-облучения) или двухкратное (в случае *d*-облучения) разделение исходного элемента и образовавшегося радиоэлемента на хроматографич. колонке и приготовление образцов для спектроскопич. исследования по ранее описанному методу (РЖХим, 1957, 40528). Исследовалось хроматографич. разделение Tb—Eu, Lu—Tu, Tb—Gd и Ho—Dy. Б. Каплан

63640. **Простой метод абсолютных измерений β-радиоактивности. Применение к естественно-радиоактивному рубидию. Либби** (Simple absolute measurement technique for beta radioactivity. Application to naturally radioactive rubidium. Libby W. F.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 11, 1566—1570 (англ.)

Рассматриваются условия абс. измерения β-активности в зависимости от энергии излучения и состояния поверхности измеряемого препарата. Энергия отраженных β-частиц зависит как от интенсивности и жесткости первичных β-лучей, так и от атомного номера отражателя. В случае мягкого излучения это приводит к отличию закономерности поглощения от экспоненциальной при малых толщинах поглотителя. Особое значение имеет состояние поверхности препарата. Для грубых поверхностей и небольших энергий β геометрич. поправка для толщины полупоглощения, равной 7 *мг/см*², примерно на 40% больше, чем для больших толщин. Расчеты проверены с изотопами P^{32}, Cl^{36}, Tl^{204}, Ca^{45}, S^{35}, C^{14} при измерении на цилиндрич. счетчике с толщиной стенок 1,82 *мг/см*². Результаты применены к определению $T_{1/2}$ Rb^{87}. Средняя величина $T_{1/2}$ равна $(5{,}07 \pm 2) \cdot 10^{10}$ лет. Л. Сазонов

63641. **Новый метод определения плотности тяжелой воды — метод взвешенной капли. Найто** (A new balancing drop method for the determination of the density of heavy water. Naito Yoshihide), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, **30**, № 9, 939—940 (англ.)

Описан новый метод определения конц-ии тяжелой воды по нахождению т-ры уравновешивания капли пробы в органич. жидкости, зависимость плотности которой от т-ры известна. Работу можно вести с каплей произвольных размеров. Точность при конц-иях 0—3 ат.% равна 1%. В. Храмченков

63642. **Исследование содержания урана в золах углей при помощи ядерной фотоэмульсии. Буйдошо, Медвецкий, Салаи** (Investigation of the uranium content of coal ashes with nuclear emulsion. Bujdosó E., Medveczky L., Szalay A.), Acta phys. Acad. sci. hung., 1957, 8, № 1—2, 195—201 (англ., рез. русск.); magyar tud. akad. mat. es fiz. tud. oszt. közl., 1957, **7**, № 2, 129—135 (венг.)

Микроскопическим исследованием проявленных ядерных фотопластинок, в эмульсии которых за 100 дней до проявления была распределена зола урансодержащих бурых углей, установлено, что 70,6% активности золы заключено в сферич. частицах, получившихся при озолении из низкоплавких компонентов угля. Определено содержание U в этих частицах (0,16%), на основе найденных статистич. методом числа треков (5,13 трека на активную частицу) и доли активных частиц среди всех сферич. частиц золы (75%). Б. Каплан

63643. **Измерения природного радиоуглерода в Ламонте. IV. Броккер, Калп** (Lamont natural radiocarbon measurements. IV. Broecker W. S., Kulp J. L.), Science, 1957, **126**, № 3287, 1324—1334 (англ.)

Проведено измерение возраста 63 образцов геологич. пород, 30 образцов археологич. находок, 24 образцов океанских осадков и 51 образца осадков из плювиальных озер. Ошибки, вносимые в результате измерений за счет включения в образец карбонатов, выщелоченных из древних осадочных пород, и обмена ионами CO_3^{2-} между осадком и средой, не превышают 500 лет при возрасте образцов $\sim$20 000 лет. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 29850 В. Любимов

См также: получение 64329. Ядерные св-ва 63376—63382, 63404, 63406, 63407. Введение в молекулу 64562—64567. Изотопные эффекты 63464. Изотопный обмен 63690, 63804, 64027, 64049, 64330, 66396. Приборы с радиоактивными датчиками 64891. Применения в исслед.: кинетики и механизма р-ций 63948, 64341, 64345; в физ.-хим. исследованиях 63789, 63799, 63803, 63868; в биохимии C^{14} 24384Бх, 24553Бх, 24927Бх, 24972Бх, 25113Бх, 25114Бх, 25121Бх, 25225Бх, 25618Бх; N^{15} 24958Бх, P^{32} 24920Бх, 24938Бх, 25100Бх, 25617Бх, S^{35} 24827Бх, 25605Бх, Ca^{45} 24392Бх, 24924Бх, 25391Бх, Cr^{51} 24762Бх, Fe^{59} 25322Бх, Co^{59} 24980Бх, Co^{60} 24392, Cu^{64} 24920Бх, Sr^{85} 25391Бх, J^{131} 24517Бх, 24518Бх, 24526Бх, 24878Бх, 24920Бх, 25173—25176Бх; в пром-сти 64833, 64841, 65159; в аналитич. химии 64158. Хим.-технол. вопросы ядерной техники 64922, 64924—64931. Изотопы в геохимии и космохимии 64119, 64131. Радиоактивн. отходы 64679, 64883, 64884. Аппаратура для работы с изотопами 64295—64299. К термодинамике р-ров изотопов 63656

ТЕРМОДИНАМИКА. ТЕРМОХИМИЯ. РАВНОВЕСИЯ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Редакторы *Д. Л. Агеева, В. А. Соколов*

63644. Приложение стехиометрического числа к теореме о минимуме возрастания энтропии. Накамура, Ямадзаки (Application of stoichiometric number to theorem of minimum entropy production. Nakamura Takashi, Yamazaki Hideo), J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 1957, 5, № 2, 98—103 (англ.)

Теорема о минимуме возрастания энтропии (Prigogine I. Introduction to thermodynamics of irreversible processes. Illinois, Thomas C. C., 1955, p. 74) доказана с использованием понятия стехиометрич. числа (РЖХим, 1958, 27979, 31796, 52972). А. Алмазов

63645. Принцип суперпозиции и квантовая статистическая механика необратимых процессов. Тоёдзава Ютака, Буссэйрон кэнкю, 1957, 2, № 5, 688—694 (японск.)

63646. Статистическая механика необратимых процессов. Хасидзумэ, Нихон буцури гаккайси, 1957, 12, № 10, 485—487 (японск.)

63647. Приближение к равновесию. Фриш (An approach to equilibrium. Frisch Harry L.), Phys. Rev., 1958, 109, № 1, 22—29 (англ.)

Концепция статистич. равновесия изолированной механич. системы, принадлежащей гиббсовскому ансамблю таких систем, модифицирована для состояний, в которых наблюдаемые локальные макроскопич. величины (такие как локальная плотность частиц, средняя энергия, т-ра, энтропия и т. п.) достигли своих равновесных значений, т. е. значений, которые получаются из плотности в фазовом пространстве, отвечающей соответствующему стационарному решению ур-ния Лиувилля. Приближение к равновесию во времени в этом смысле (т. е. для локальных величин, усредненных надлежащим образом по переменным действиям системы) продемонстрировано для широкого класса многократно-периодич. систем при условии, что локальные величины существовали в самом начале. Исследованы некоторые характеристики слабых сходимостей, такие как монотонность приближения после достаточно продолжительного времени, и изучены асимптотич. значения этих локальных величин. Обсужден вопрос о возможности распространения этого эргодич. результата на менее ограниченные механич. системы и указана связь с эргодич. теорией и теорией крупнозернистых сред. На основе полученных результатов исследована общая теория явлений переноса и приближение к пространственной однородности почти идеального газа. При этом рассматривается простейшая модель газа, состоящего из упругих твердых сферич. молекул с пренебрежимо малым диаметром. Показано, что при определенных условиях диффузия частиц удовлетворяет закону Фика, а теплопроводность — закону Фурье, но с коэф. переноса, зависящими от времени. Резюме автора

63648. Фугитивность, тепловое расширение и магнитные свойства ферми-газа твердых сфер. Абэ, Морита, Мисава, Буссэйрон кэнкю, 1957, 2, № 3, 362—370 (японск.)

63649. Исправление к статье: Мирон «Разложение в ряд функций распределения многокомпонентных жидких систем» (Erratum. Meeron Emmanuel), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 3, 512—513 (англ.)

К РЖХим, 1958, 45872.

63650. К термодинамике растворов изотопов. Лифшиц И. М., Степанова Г. И., Пробл. кинетики и катализа, 1957, 9, 354—359. Дискус., 369—370

Рассмотрены статистико-термодинамич. свойства р-ров изотопов (И). Анализ фазового равновесия смеси двух чистых И приводит авторов к выводу, что разность равновесных давлений (Д) чистых И при одинаковых т-рах и разность равновесных т-р при одинаковом Д выражается через: 1) хим. потенциалы И в разных фазах (Ф), 2) объем и энтропию одной частицы в разных Ф. Для одноатомных И, находящихся в твердой и газовой Ф, разность равновесных Д (Δp) различных И выражается зависимостью $\Delta p/p = -{}^3/_2(\Delta m/m)\Psi(\theta/T)$, где θ — характеристич. т-ра Дебая. Диаграмма состояний р-ров двух И рассмотрена, исходя из двух приближений: а) идеальности р-ра двух И. Для этого случая выведено ур-ние, выражающее разность равновесных конц-ий И в различных Ф; б) неидеальности р-ра двух И. Показано, что при этом отклонение от идеальной диаграммы мало. При низких т-рах, однако, это отлонение может быть значительным. Показано, что разделение И есть квантовый эффект. С. Катальников

63651. Вычисление данных для твердого состояния неона и отношения давления паров его изотопов. Джонс (Calculations of solid-state data of neon, and the vapour pressure of its isotopes. Johns T. F.), Philos. Mag., 1957, 3, № 27, 229—236 (англ.)

Вычислены значения свободной энергии (f) на атом твердых Ne^{20} и Ne^{22} по методу, опубликованному ранее (РЖХим, 1956, 25066). Для потенциальной энергии атомов кристаллич. решетки Ne (тв.) принято $\Phi = A/r^{14} - B/r^6$, где A и B — константы, r — расстояние от атома. Вычисление отношения давлений паров изотопов производилось по ур-нию $\ln p_1/p_2 - {}^3/_2 \ln M_1/M_2 = (f_1 - f_2)/kT$, где M — мол. вес., k — константа Больцмана. Вычисленные значения отношения p_1/p_2 находятся в хорошем согласии с эксперим. данными. При расчете не учитывалось, что мол. объемы двух изотопов различаются на $\sim$0,5%. А. Золотаревский

63652. Теплоты испарения некоторых веществ (пример применения частного случая одного из методов сравнительного расчета). Карапетьянц М. Х., Ж. физ. химии, 1958, 32, № 3, 554—568 (рез. англ.)

Описан приближенный метод расчета теплот испарения (L), являющийся одним из примеров частного вида 4-го метода сравнительного расчета различных свойств в-в (РЖХим. 1958, 60114). При одинаковых значениях давления насыщ. пара в-в M и N справедливо приближенное ур-ние $L_N = AL_M + B$ (1), позволяющее определить L при заданном давлении, при наличии $L - p$-зависимости для стандартного в-ва M и значения L при 2 давлениях для в-ва N. Для в-в с близкими значениями крит. давления $(p\,(\text{кр.}))_N \approx (p\,(\text{кр.}))_M$ ур-ние примет вид $L_N \approx AL_M$ (2). По этому ур-нию необходимо располагать лишь одним значением L_N и пользоваться им удобнее, так как для многих в-в известны только значения L в нормальной точке кипения и при этом с высокой степенью точности. По ур-нию (2) вычислены вплоть до критич. точки приближенные значения L (*ккал/моль*; точность до $\sim$0,1 *ккал*) для 101 в-ва, в том числе для 95 в-в, для которых температурная зависимость L не изучена. А. Золотаревский

63653. **Термодинамические основы растворения газов в металлах. Крупковский** (Thermodynamic principles of the dissolution of gases in metals. Krupkowski A.), Bull. Acad. polon. sci., 1957, Cl. 4, 5, № 6, 357—362, XXXII (англ.; рез. русск.)

С помощью введенного автором в прежней работе (РЖХим 1957, 26066) «заместительного давления» Ф, определяемого выражением $RT \ln \Phi = \int_1^p VdP$ (V — мольный объем, P — давление), рассмотрен случай растворения газов в металлах, причем выведена ф-ла $\sum_{i=1}^n N_{i(k)k} d \ln f_{i(k)k} - \sum_{i=1}^n N_{i(g)k} d \ln h_{i(g)k} = d \ln \Phi_u$ ($f_{i(k)k}$ — коэффициенты активности конденсированных в-в, $N_{i(k)k}$ — их мольные доли, $N_{i(g)k}$ — мольные доли газов, растворенных в металле, $h_{i(g)k}$ — коэф. растворимости Генри, Φ_u — заместительное давление). С помощью этого ур-ния рассмотрены случаи: 1) газ растворяется в металле, и образующийся р-р содержит стабильное хим. соединение, 2) то же, но соединение метастабильно, 3) газ не образует соединения с металлами и растворяется в них в атомарной форме. В. Аносов

63654. **Тепловые свойства кристаллов галогенидов щелочных металлов. II. Анализ экспериментальных данных. Баррон, Берг, Моррисон** (The thermal properties of alkali halide crystals. II. Analysis of experimental results. Barron T. H. K., Berg W. T., Morrison J. A.), Proc. Roy. Soc., 1957, **A242**, № 1231, 478—492 (англ.)

С точки зрения представлений о спектрах гармонич. колебаний кристаллич. решетки проведен анализ результатов измерений теплоемкости щелочно-галоидных кристаллов (РЖХим, 1958, 7111). Целью анализа явилось сопоставление полученных результатов с существующими теоретич. представлениями и определение характерных факторов для систематич. анализа подобных данных. Рассмотрены 3 температурные области: $T < \theta_D / 20$, $T > \theta_D / 6$ и промежуточная. Вычислены значения характеристич. т-р θ_0, θ_∞, коэф. при ν^2, ν^4 и ν^6 в выражении для низкочастотного спектра, соответствующие моменты и нулевые энергии кристаллов. Подробный расчет спектра частот не мог быть проведен. Однако на примере KBr показано, что форма кривой $\nu_D(n) = \{^1/_3 (n+3) \mu_n\}^{1/n}$, определяющей связь характеристич. частот с соответствующими моментами μ_n для $n < -1$, очень чувствительна к особенностям низкотемпературного спектра. Рассмотрено влияние на тепловые свойства кристаллов отношения масс составляющих ионов и эффекта ангармоничности колебаний в области $T > {}^1/_2\theta_D$. Отмечается, что для получения надежных значений всех интересующих характеристик спектра частот необходима достаточно высокая точность значений $C_v(T)$. Авторы полагают, однако, что значения θ_0, θ_D, μ_n ($n < -1$) вычислены ими с погрешностью $\sim 1\%$. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 6012. В. Кострюков

63655. **Теплоемкость металлического кобальта, связанная со сверхтонким взаимодействием. Хир, Эриксон** (Hyperfine coupling specific heat in cobalt metal. Heer C. V., Erickson R. A.), Phys. Rev., 1957, **108**, № 3, 896—898 (англ.)

Измерена теплоемкость C металлич. Co в области т-р 0,6—3,0° K. Даны описание методики и чертеж магнитного рефрижератора-калориметра. Величина C определялась, как правило, по скорости охлаждения по методу, описанному ранее (РЖХим, 1958, 49518), и иногда обычным методом нагревания. Эксперим. значения C подчиняются ур-нию $C/R = 233(T/433)^3 + 5{,}7 \cdot 10^{-4}T + 4{,}0 \cdot 10^{-4}T^{-2}$, где R — газовая постоянная. Член, пропорциональный T^{-2}, истолковывается как связанный со сверхтонким взаимодействием ядра Co^{59} с электронным магнитным моментом атома. Для константы взаимодействия A получено значение по порядку величины, совпадающее со значениями A для ионов Co в парамагнитных солях. Значения отношения A к магнитному моменту для металлич. Co и его ионных соединений еще более близки друг к другу. Отсюда делается вывод, что и в металлич. Co основную роль играет взаимодействие ядер с 3d-электронами. Д. Белащенко

63656. **Теплоемкость висмута между 0,3 и 4,4° K. Калинкина И. Н., Стрелков И. Г.,** Ж. эксперим. и теор. физ. 1958, **34**, № 3, 616—621 (рез. англ.)

Измерена теплоемкость (C) спектрально чистого монокристалла висмута при 0,3—4,4° K. В интервале 0,3—1,8° K температурная зависимость C представлена ур-нием $C = (1{,}6 \pm 0{,}1) \cdot 10^{-5}T + (2{,}79 \pm 0{,}09) \cdot 10^{-4}T^3$ *кал град*$^{-1}$*г-атом*$^{-1}$, $\theta_D = 118{,}5 \pm 1$° K, закон T^3 выполняется при $T \leqslant 0{,}015\theta_D$. Величина линейного члена (γ) в 20 раз превышает значение его для электронов, вычисленное на основании данных по эффекту де Гааза-ван Альфена. Предполагается, что основной вклад в γ для Bi дают дырки, а не электроны. И. Зенков

63657. **Теплоемкость в нормальном и сверхпроводящем состоянии и критическое магнитное поле тантала. Уайт, Чжоу Цзянь, Джонстон** (Heat capacity in the normal and superconducting states and critical field of tantalum. White David, Chou Chien, Johnston H. L.), Phys. Rev., 1958, **109**, № 3, 797—802 (англ.)

Теплоемкость C Ta измерена при 1,3—25° K. В нормальном состоянии $C_н = 0{,}00136T + 464{,}4(T/\theta)^3$, где θ при повышении т-ры изменяется от 255 до 220°. Результаты измерения крит. магнитного поля $H_к$ образца, отожженного в вакууме при 1800—2400° C в течение 20 час., совпадают с расчетами по данным калориметрич. измерений. Получено: $T_к = 4{,}39$° K; $(\partial H_к / \partial T)_{T = T_к} = -331$ *гс/град*, при $T = 0$° K $H_к = 780$ *гс*. В сверхпроводящем состоянии электронная часть C у Ta и Nb изменяется одинаково, однако ее зависимость от т-ры при наиболее низких т-рах не может быть выражена ни теорией Коппе (Koppe H., Ann. phys., 1947, 1, 405), ни эмпирич. зависимостью Корака и др. (РЖХим, 1957, 22243). Н. Заварицкий

63658. **Теплоемкость в нормальном и сверхпроводящем состоянии и критическое магнитное поле ниобия. Чжоу Цзянь, Уайт, Джонстон** (Heat

capacity in the normal and superconducting states and critical field of niobium. Chou Chien, White David, Johnston H. L.), Phys. Rev., 1958, **109**, № 3, 788—796 (англ.)

Методом вакуумного калориметра измерена теплоемкость C Nb при 1,5—30° K. В нормальном состоянии $C = C_н = 0{,}0018T + 464{,}4 \times (T/\theta)^3$, где θ изменяется при понижении т-ры от 266 до 320°. Теплоемкость в сверхпроводящем состоянии не может быть выражена простым соотношением. По калориметрич. измерениям $T_к = 9{,}17°$ K, $(\partial H_к / \partial T)_{T=T_к} = -415$ *гс/град*, при $T = 0°$ $H_к = 1944$ *гс*. Результаты измерения $H_к$ показывают, что даже отжиг образца в вакууме при 2100° С в течение 8 час. не приводит к величинам $H_к$ при $T = 0°$ K и $(\partial H_к/\partial T)_{T=T_к}$, полученным из калориметрич. измерений. Данные по теплоемкости сопоставляются с двухжидкостной моделью сверхпроводимости.

Н. Заварицкий

63659. Термодинамика теллуридов никеля нестехиометрического состава. I. Теплоемкость и термодинамические функции δ-фазы от 5 до 350° K. Уэструм, Чжоу, Мако, Грёнволль (Thermodynamics of nonstoichiometric nickel tellurides. I. Heat capacity and thermodynamic functions of the δ phase from 5 to 350° K. Westrum E. F., Jr, Chou C., Machol R. E., Grønvold F.), J. Chem. Phys., 1958, **28**, № 3, 497—503 (англ.)

В адиабатич. вакуумном калориметре измерена теплоемкость теллуридов никеля состава $NiTe_{1,1}$ (I), $NiTe_{1,5}$ (II), $NiTe_{2,0}$ (III) при 5—350° K. Образцы готовились сплавлением компонентов при 1000° с последующим отжигом в вакууме. Содержание примесей и отклонение от заданного состава $\leqslant 0{,}01\%$. Образец, помещенный в калориметр, охлаждался до 4° K в течение нескольких дней. На кривых $c_p - T$ не обнаружено каких-либо аномалий, за исключением небольшого смещения вверх кривой для I вблизи 270° K. Не обнаружено также влияния на термич. свойства анизотропности или рассеяния фононов на вакантных местах решетки при приближении к составу III. При $T = \text{const}$ c_p увеличивается с увеличением содержания Te ниже $\sim 60°$ K и с уменьшением содержания Te выше этой т-ры. Из графика $c_p/T - T^2$ найдено, что при низких т-рах имеет место куб. зависимость c_p от T, а электронная доля c_p (линейная от T), незначительна. Правило Коппа—Нейманна не соблюдается, если за исходные c_p принять c_p Ni, c_p Te, но соблюдается для всех составов δ-фазы, если за исходные c_p взяты c_p I и c_p III. Вычислены и табулированы (шаг 5° до 50° K, 10° до 300° K) $S^0 - S_0{}^0$ и $(H^0 - H_0{}^0)/T$. При 298,15° K $S^0 - S_0{}^0 = 9{,}567$, 9,597 и 9,614 энтр. ед. для I, II и III. Приведены графики $\theta = f(T)$ до $\sim 150°$ K (θ — характеристич. т-ра).

Ю. Кесслер

63660. Теплоемкость борида циркония. Крестовников А. Н., Вендрих М. С., Изв. высш. учебн. заведений. Цветн. металлургия, 1958, № 1, 73—75

В водяном калориметре с термометром Бекмана измерены теплоемкости ZrB_2 (I) от 20 до 400—800° через каждые 100°. Нагревание кварцевой ампулы с I производилось в трубчатой электропечи. Средняя ($\overline{C}$) и истинная (C) молярные теплоемкости выражены ур-ниями: $\overline{C} = 9{,}718 + 1{,}098 \cdot 10^{-2}\,T - 4{,}592 \cdot 10^{-6}\,T^2$; $C = 11{,}78 + 9{,}986 \cdot 10^{-3}\,T - 4{,}028 \cdot 10^{-6}\,T^2$. Полученные данные сопоставлены с результатами расчета теплоемкости I по аддитивной схеме с использованием ур-ния Майделя (Maydel, Z. anorgan. Chem., 1929, 178, 1, 113; 1930, 186, 3). Отклонения составляют 7—10%.

А. Воробьев

63661. Теплоемкость борида хрома. Крестовников А. Н., Вендрих М. С., Сб. научн. тр. Моск. ин-т цветн. мет. и золота, Научно-техн. о-во цветн. металлургии, 1957, № 30, 135—137

Методом смешения измерена средняя теплоемкость CrB_2 в интервале 18—800° через 100°, начиная от 300°. В интервале 300—800° опытные данные передаются ур-нием $\overline{C} = 11{,}95 + 7{,}586 \cdot 10^{-3}t$, из которого было получено ур-ние для истинной мол. теплоемкости $C = 11{,}95 + 1{,}517 \cdot 10^{-2}t$. Отмечено, что C неаддитивна.

Ю. Кесслер

63662. Энтальпия образования, свободная энтальпия образования и константа диссоциации фтора в зависимости от температуры. Химпан (Die Bildungsenthalpie, Freie Bildungsenthalpie und Dissoziations konstante des Fluors in Abhängigkeit von der Temperatur. Himpan Joseph), Z. Naturforsch., 1958, **13a**, № 3, 239 (нем.)

Пользуясь для энтальпии образования фтора значением $\Delta H_f{}^0/298{,}16/ = 95$ *ккал/моль* (РЖХим, 1954, 35534), автор рассчитывает термодинамич. величины фтора, знание которых имеет важное значение в современной ракетной технике. Вычислены в интервале 0°—5000° K (шаг 100—250°) и приведены в таблице значения $\Delta H_f{}^0$ (*ккал/моль*), свободной энтальпии образования $\Delta G_f{}^0$ (*ккал/моль*) и $\lg K_p$ ($K_p = (p_F)^2/p_{F_2}$) р-ции $F_2 \rightleftarrows 2F$. Значения этих величин составляют соответственно для 298,16° K 95,00; 86,84; —63,6517; для 3000° K 98,00; 4,96; —0,3613; для 5000° K 98,51; —57,26; +2,5028.

А. Золотаревский

63663. Почему температурный коэффициент термодинамического нормального потенциала реакции образования окиси углерода отличается от коэффициентов, относящихся к реакциям окислов металлов. Вебер (Miért tér el a szénmonoxidképződésre vonatkozó reakció termodinamikai normálpotenciáljának hőmérsékleti együtthatója a többi fémoxidra vonatkozótól? Wéber József), Kohász. lapok, 1957, 12, № 3, 105—108 (венг.)

Термодинамический нормальный потенциал р-ции $2C + O_2 = 2CO$ (1) в отличие от р-ций образования окислов металлов с возрастанием т-ры становится более отрицательным, из чего следует, что константа равновесия K должна возрастать с т-рой. Это, однако, противоречит принципу Ле-Шателье, так как р-ция экзотермична. Автор дает объяснение этому противоречию, на основе анализа данных об ур-нии зависимости мол. теплоты от т-ры при постоянных давлениях, энтальпии и энтропии образования компонентов р-ции при стандартных условиях, мол. теплоты, энтальпии и энтропии р-ции, а также зависимости их и нормального потенциала р-ции от т-ры и зависимости между нормальным потенциалом и $\lg K$. Из последней зависимости видно, что K и $\lg K$ являются очень большими числами, но с повышением т-ры сильно убывают. Это говорит о повышении парц. давления O_2 за счет парц. давления CO, несмотря на то, что нормальный потенциал становится более отрицательным. Объяснение противоречия заключается в следующем. Энтропия р-ции (1) в отличие от энтропии образования окислов металлов является большим положительным числом. В результате этого в ур-нии $\Delta G_T^0 = \Delta H_T - T\Delta S_T$ $T\Delta S_T > \Delta H_T$ при всех т-рах, и с повышением T ΔG_T^0 становится более отрицательным. Но вместе с этим значение K возрастает только при условии $\Delta G_{T_2}^0 - \Delta G_{T_1}^0 > -4{,}575\,(T_2 - T_1)$, что для данной р-ции не выполняется. Но увеличение отрицательного значения ΔG_T^0

проявляется в том, что с повышением т-ры углерод в большей степени превращается в окись, чем в двуокись. Отмечается, что указанная особенность р-ции (I) особенно ценна для металлургии, так как она дает возможность восстановления металлов из их окислов углеродом.
И. Криштофори

63664. **Построение диаграммы энтальпия — концентрация для системы $NaCl - H_2O$. Кусуноки** (Kusunoki Koichiro), Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 12, 775—779 (японск.; рез. англ.)

Построена диаграмма для системы $NaCl - H_2O$ с координатами энтальпия (*ккал/кг* р-ра) — % NaCl с нанесением линий изотерм от —30° до +200° и изобар от 0,01 *кГ/см²* до 2 *кГ/см²*. Энтальпии жидкой воды и чистой соли при 0° приняты за нуль.
А. Золотаревский

63665. **Термодинамика технических реакций метана (на примере образования ацетонитрила из метана и хлорциана). Фукс, Андрес, Пленц, Вейзер** (Thermodynamik technischer Methan — Reaktionen (am Beispiel der Bildung von Acetonitril aus Methan und Chlorcyan). Fuchs W., Andres K. H., Plenz J., Veiser O.), Chem.-Ingr-Techn., 1957, **29**, № 12, 768—771 (нем.; рез. англ., франц.)

Вычислены величины изменений свободной энергии ΔG при 298, 800 и 1200° K р-ций CH_4 (I) с 40 различными в-вами (C, Cl_2, N_2, неорганич. соединения, органич. соединения). Подробный расчет сделан для р-ции взаимодействия I с ClCN (II) с образованием 14 различных продуктов. Приведены кривые $\Delta G - T$ в области 300—1200° K, рассмотрена кинетика р-ции I с II. Экспериментально исследовано влияние т-ры, скорости пропускания смеси I и II через реакционную трубку и соотношения I и II на выход CH_3CN.
А. Золотаревский

63666. **Термодинамическая активность фосфора в жидких сплавах железо-фосфор при 1600° С. Ирбен** (Activité thermodynamique du phosphore dans les alliages fer-phosphore liquides à 1600° C. Urbain Georges), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 8, 1036—1039 (франц.)

Термодинамич. активность P в расплавленном железе и чугунах определена из коэф. распределения P между двумя несмешивающимися жидкостями: фазой FeP или FeCP и серебром. Переход P от чугуна к Ag можно представить ур-нием р-ции $P_{Ag} \rightleftarrows P_{Fe}$ с константой равновесия $K_{(T)} = a_P\,Fe / a_P\,(Ag)$ при $T = 1823°$ K или $N_P\,(Fe)\,\gamma_P\,(Fe) = K_{(T)}\,N_P\,(Ag)\,\gamma_P\,(Ag)$, где $N_P\,(Fe)$ и $N_P\,(Ag)$ — мольные доли P в расплавленном Fe и Ag соответственно, а $\gamma_P\,(Fe)$ и $\gamma_P\,(Ag)$ — коэффициенты активности P в этих фазах. Определение $\gamma_P\,(Fe)$ сводится к измерению $\gamma_P\,(Ag)$ и $K_{(T)}$. Изучение понижения т-р начала затвердевания сплавов Ag-P при малых кон-циях P (от 0,0001 до 0,003 мольных доли) показало, что при этом выполняется закон Рауля и $\gamma_P\,(Ag) \propto N_P$. $K_{(T)}$ определена экспериментально для разб. р-ров P ($a_P \to N_P$ и $\gamma_P = 1$, $N_P \to 0$) при наличии $>4\%$ P в расплавленном железе или чугуне, γ_P значительно отклоняется от 1 при 1600°. Ю. Д. Третьяков

63667. **К вопросу определения свободной энергии образования феррита цинка. Крестовников А. Н., Торопова Т. Г.**, Сб. научн. тр. Моск. ин-т цветн. мет. и золота, Научно-техн. о-во цветн. металлургии, 1957, № 30, 362—367

Манометрическим методом измерено давление диссоциации $ZnO \cdot Fe_2O_3$ (I) = $6ZnO + 4Fe_3O_4 + O_2$ при 1200, 1250 и 1300° и рассчитана свободная энергия диссоциации. По этим и литературным данным вычислена свободная энергия образования I из элементов в интервале 850—1300° через 50°. Свободная энергия образования I из ZnO и Fe_2O_3 составляет в интервале 1000—1300° 1—3 *ккал/моль*, что указывает на непрочность I.
Ю. Кесслер

63668. **К химии элементов ниобия и тантала. XVIII. Энтальпия образования $TaCl_5$. Шефер, Каленберг** (Beiträge zur Chemie der Elemente Niob und Tantal. XVIII. Die Bildungsenthalpie des Tantal (V)-chlorids. Schäfer Harald, Kahlenberg Franz), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1958, **294**, № 3—4, 242—253 (нем.)

В калориметре с изотермич. оболочкой измерены теплоты р-ций Ta + [109,7 HF; 0,00615 H_2PtCl_6; 331,7 H_2O] = [TaF_5; 104,7 HF; 0,0369 HCl; 331,7 H_2O] (I) + + 0,00615 Pt + (2,5—0,0123) H_2 (—99,66 ± 0,15 *ккал*); I + [5,00 HCl; 3060 H_2O] = [TaF_5; 104,7 HF; 5,0369 HCl; 3391,7 H_2O] (II) (—22,84 ± 0,03 *ккал*); II = $TaCl_5$ (тв.) (III) + [109,7 HF; 0,0369 HCl; 3391,7 H_2O] (88,68 ± ± 0,2 *ккал*) и [109,7 HF; 3390,06 H_2O] = [109,7 HF; 330,06 H_2O] + 3060 H_2O (28,03 ± 0,02 *ккал*) (ΔH даны в пересчете на 1 *г-атом* Ta). По этим и литературным данным рассчитана теплота образования III из элементов $\Delta H_{298} = -205,0 \pm 0,3$ *ккал/моль*. Расчет равновесия р-ций термич. распада III, восстановления III водородом и р-ции Ta_2O_5 с H_2O при использовании полученного значения ΔH_{298} согласуется с эксперим. данными. В предположении равенства энергий кристаллич. решеток III и $NbCl_5$ (V), и Ta_2O_5 и Nb_2O_5, оценена теплота образования $NbCl_5$, равная —188 *ккал/моль*. Часть XVII см. РЖХим, 1957, 3718.
Ю. Кесслер

63669. **Теплота образования окиси бора. Экстейн, Ван-Артсдален** (The heat of formation of boric oxide. Eckstein Bernard H., Van Artsdalen Ervin R.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 6, 1352—1354 (англ.)

В калориметрич. бомбе измерена теплота сгорания 2B (крист.) + $^3/_2$ O_2 (газ) = B_2O_3 (аморф.), равная 304,6 ± 4,2 *ккал/моль* при 25°. Образец содержал 1,86% C, 0,72% B_2O_3, 0,13% Fe, остальное — Si и O_2. Полученное значение хорошо согласуется с величиной 302 *ккал/моль* (Prosen E. J. и др., National Bureau of Standards Technical Report on Project NA-onr-8-47. 1948), определенной из теплоты разложения диборана. Данные остальных работ, где в качестве инициатора сгорания B применялись органич. в-ва, сильно расходятся между собой и с данными настоящей работы.
Ю. Кесслер

63670. **Термодинамика бинарных систем металлов в жидком состоянии. Фьорани, Валенти, Олеари** (Considerazioni termodinamiche su sistemi binari metallici liquidi. Fiorani Mario, Valenti Venanzio, Oleari Luigi), Atti Soc. natur. e mat. Modena, 1954—1955/1956/85—86, 109—116 (итал.)

Обсуждается зависимость между структурными изменениями и изменениями термодинамич. величин и объема при образовании смесей металлов с одинаковыми или различными типами межатомных связей. За основу принята классификация типов связей по Кубашевскому и Клемму (Kubaschewski O., Trans. Faraday Soc., 1949, 45, 931; Klemm W., Mh. Chemie, 1952, 83, 629). Исследованы системы Cd — Cu, Zn — Ga, Zn — Sn при применении метода измерений э. д. с. конц. цепи $A \mid A^{z+} \mid$ сплав A-B, где A более электроположителен, чем B. Результаты исследования сопоставлены с результатами исследований систем Cd — Mg, Cd — Zn, Cd — Pb, Cd — Bi, Cd — Sn, Zn — Cu, Zn — In, Zn — Pb, Zn — Bi, опубликованными прежде. Для интерпретации данных использована ф-ла Кубашевского (РЖХим, 1957, 71065): ΔH (макс.) $= C\,(N_A L_A + N_B L_B)\,\Delta V$ (макс.), где $C \approx 1$, N_A, N_B и L_A, L_B — мол. доли и теплота испарения метал-

лов A и B, ΔH (макс.) и ΔV (макс.) — максим. изменения энтальпии и объема по сравнению с аддитивными. Знак (+ или —) при ΔH (макс.) и ΔV (макс.) позволяет судить о характере изменений в природе связей при образовании смеси A-B. Показано, что в этом смысле имеет значение также знак при ΔS^* (ΔS^* — максим. разность значений энтропии реальной и идеальной смесей): положительному значению ΔS^* соответствует ослабление связей ($\Delta V > 0$), что всегда связано с некоторым поглощением энергии ($\Delta H > 0$); наоборот, отрицательное значение ΔS^* указывает на образование структуры с повышенной плотностью упаковки ($\Delta V < 0$), что связано с выделением энергии ($\Delta H < 0$). Такая закономерность в изменениях ΔH, ΔS^* и ΔV установлена для всех вышеназванных систем. Г. Левина

63671. Дифференциальный калориметр для измерения теплот образования сплавов в твердом состоянии. Теплоты образования сплавов благородных металлов. Ориани, Мерфи (Differential calorimeter for heats of formation of solid alloys. Heats of formation of alloys of the noble metals. Oriani R. A., Murphy W. K.), J. Phys. Chem., 1958, **62**, № 3, 327—331 (англ.)

Подробно описаны дифференциальный калориметр, состоящий из двух калориметрич. ячеек, и методика измерений. Калориметр предназначен для теплот образования сплавов в твердом состоянии. В одной из ячеек растворяется тщательно гомогенизированный сплав, в другой — механич. смесь компонентов; р-рителем служит расплавленное олово. Измерены теплоты ΔH (*кал / г-атом*) растворения при 418° твердых Au—5197 ± ± 0,3%, Cu 2816 ± 0,5% и образования сплавов из твердых компонентов: твердый р-р $Ag_{0,394}Au_{0,606}$ — — 1090 ± 1,6% при 423°, $Au_{0,15}Cu_{0,85}$ — 665 ± 38 при 418°, $Au_{0,25}Cu_{0,75}$ — 1150 при 420°, $Au_{0,500}Cu_{0,500}$ — — 1285 ± 31 при 435°, $Au_{0,006}Cu_{0,994}$ 59,0 — 77,4, $Ag_{0,011}Cu_{0,989}$ 106 — 126, $Ag_{0,968}Cu_{0,032}$ 174 — 242, $Ag_{0,950}Cu_{0,050}$ 304 — 307 при 622°. А. Золотаревский

63672. Теплоты образования сплавов α-фазы системы Ag — Cd. Орр, Голдберг, Халтгрен (Heats of formation of α-phase silver-cadmium alloys. Orr Raymond L., Goldberg Alfred, Hultgren Ralph), J. Phys. Chem., 1958, **62**, № 3, 325—327 (англ.)

Определены с точностью ± 50 *кал / г-атом* теплоты образования (ΔH) при 308° K для ряда сплавов в области α-фазы системы Ag — Cd в калориметре с жидким оловом, описанным ранее (РЖХим, 1958, 36013). Теплоты растворения в олове (*кал / г-атом*) чистых металлов при 517° найдены для Au — 5928 ± 14, Ag 3526 ± 50, Cd 3238 ± 2. Результаты для сплавов Ag — Cd приведены в таблице и графике зависимости ΔH от мол. доли (x) Cd. Для $x_{Cd} = 0 - 0,30$ результаты удовлетворяют ур-нию $\Delta H = -5500 x_{Ag} \cdot x_{Cd} - 8600 (x_{Ag} \cdot x_{Cd})^2$. При значениях $x_{Cd} > 0,30$ экзотермичность меньше, чем это следует из ур-ния. По мнению авторов, это обусловлено переходом валентных электронов на высшие энергетич. уровни I зоны Бриллюэна. А. Золотаревский

63673. Калориметрическое определение величин ΔH некоторых реакций комплексных ионов хлоридов трехвалентного хрома. Шаг, Кинг (A calorimetric determination of the values of ΔH for certain chromium (III) — chloride complex ion reactions. Schug Kenneth, King Edward L.), J. Amer. Chem. Soc. 1958, **80**, № 5, 1089—1091 (англ.)

Калориметрически измерены ΔH р-ций *транс*-$Cr(H_2O)_4Cl_2$ (**I**) → $Cr(H_2O)_5Cl^{2+}$ (**II**) + Cl^- (1) (в присутствии $Cr(ClO_4)_2$ как катализатора), $Cr(ClO_4)_3$ (**III**) (2,34 *M*) → **III** (0,034 *M*) (в кислой среде) (2), **III** (2,34 *M*) → хромит (**IV**) (0,034 *M*) (в щел. среде) (3), фиолетовый $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ (тв.) (**V**) → $Cr(H_2O)_6^{3+}$ (**VI**) (0,034 *M*) + $3Cl^-$ (в кислой среде) (4), **V** → **IV** (0,034 *M*) + $3Cl^-$ (в щел. среде) (5), зеленый *транс*-$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$ (**VII**) → **I** (0,034 *M*) + Cl^- (в кислой среде) (6), **VII** → **IV** (0,034 *M*) + $3Cl^-$ (в щел. среде) (7) при различной ионной силе I (добавлялся $NaClO_4$ (**VIII**)) и ~25°. ΔH р-ции, обратной (1), при $I \approx 5,1$ составляет 5,0 ± 0,2 *ккал/моль*. В отсутствие **VIII** ΔH р-ций (2), (3), (6) и (7) соответственно составляет —5,25, —25,9₂, +0,70 и —31,3₀, р-ций (2) — (7) в присутствии **VIII** —5,47, —25,9₉, —10,8₃, —32,0₅, +1,60 и —30,9₂ *ккал/моль*. Рассчитаны ΔH р-ций **VI** → **IV** и **I** → **IV**, равные при малой и высокой конц-ии электролита —20,6₇ и —21,2 (из р-ций (4) — (5); из (2) — (3) получено —20,5) и —32,0 и —32,5 *ккал/моль*, и р-ции **I** → **VI** + $2Cl^-$, равная —11,3₃ и —11,6₅ *ккал/моль*. Вычислена ΔH р-ции **VI** + Cl^- → **II** + H_2O, равная при $I \approx 5,1$ 6,6 ± 0,5 *ккал/моль*, для **II** → **I** ΔH^0 = = 6,0 *ккал/моль*. Ю. Кесслер

63674. О реакционной способности пяти- и шестичленных гетероциклических соединений. Скуратов С. М., Стрепихеев А. А., Козина М. П., Докл. АН СССР, 1957, **117**, № 3, 452—454

В описанном ранее (РЖХим, 1954, 37433) калориметре при 20° определены теплоты сгорания — ΔH (*ккал/моль*): тетрагидрофурана 598,0 ± 0,1; тетрагидропирана 750,1 ± 0,2; *н*-дибутилового эфира 1277,5 ± 0,8; α*d*-глюкозы 670,3 ± 0,1; 2-метокситетрагидропирана 868,8 ± 0,3; δ-оксивалеральдегида 697,2 ± 0,2; α*d*-ксилозы 559,2 ± 0,2; α*d*-метилглюкопиранозида 842,1 ± 0,2; β*d*-метилглюкопиранозида 841,1 ± 0,1 и β*d*-метилглюкофуранозида 849,4 ± 0,2. Показана возможность применения простейших аддитивных расчетов для класса углеводов. Из сравнения эксперим. и вычисленных теплот сгорания следует, что энтальпия циклизации 6-членного цикла ~0, а пятичленного ~5 *ккал/моль*; это находится в соответствии с повышенной реакционной способностью 5-членных циклов. В. Колесов

63675. Теплоты сгорания. Часть II. Шесть лутидинов. Кокс, Гандри (Heats of combustion. Part II. The six lutidines. Cox J. D., Gundry H. A.), J. Chem. Soc., 1958, March, 1019—1022 (англ.)

Улучшенным методом (часть I, РЖХим, 1954, 39280) измерены теплоты сгорания $\Delta H_c{}^0$ жидких 2,3-(**I**), 2,4-(**II**), 2,5-(**III**), 2,6-(**IV**), 3,4-(**V**) и 3,5-диметилпиридина (**VI**) при 25°. Содержание H_2O в образцах не превышало 0,01 вес.%. $\Delta H_c{}^0$ и теплоты образования $\Delta H_f{}^0$ в жидком состоянии равны: **I** — 970,40 ± 0,15; 4,61 ± 0,15; **II** — 969,63 ± 0,09; 3,84 ± 0,09; **III** — 970,23 ± 0,11; 4,44 ± 0,11; **IV** — 968,80 ± 0,18; 3,01 ± 0,18; **V** — 970,14 ± ± 0,12; 4,35 ± 0,12; **VI** — 971,14 ± 0,10, 5,35 ± ± 0,10 *ккал / моль*. $\Delta H_c{}^0$ **IV** является более точной, чем найденная ранее (см. часть I). Теплоты изомеризации $\Delta H_i{}^0$ **IV** в **I**, **II**, **III**, **V** и **VI** в жидком состоянии составляют 1,60 ± 0,22; 0,84 ± 0,19; 1,43 ± 0,20; 1,34 ± 0,20 и 2,34 ± 0,19 *ккал / моль* соответственно. Отмечено, что $\Delta H_i{}^0$ лутидинов значительно больше $\Delta H_i{}^0$ структурно сходных ксилолов. Ю. Кесслер

63676. Теплоты гидрирования. V. Сравнительная устойчивость некоторых экзоциклических — эндоциклических олефиновых пар. Тернер, Гарнер VI. Теплоты гидрирования некоторых олефинов. Тернер, Нетлтон, Перельман (Heats of hydrogenation. V. Relative stabilities in certain exocyclic-endocyclic olefin pairs. Turner Richard B., Garner Robert H. VI. Heats of hydrogenation of some substituted ethylenes. Turner Richard B., Nettleton Donald E., Jr, Perelman M.),

J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 6, 1424—1430; 1430—1433 (англ.)

V. Для исследования сравнительной устойчивости изомерных циклич. олефинов, имеющих двойную связь внутри или вне кольца, применен метод гидрирования. Измерены теплоты гидрирования (*ккал/моль*) метиленциклопентана (—26,9), 1-метилциклопентена (—23,0), метиленциклогексана (—27,8), 1-метилциклогексена (—25,4), метиленциклогептана (—26,3), 1-метилциклогептена (—24,0), этилиденциклопентана (—24,9), 1-этилциклопентена (—23,6), этилиденциклогексана (—26,3), 1-этилциклогексена (—25,1). Полученные данные показывают, что во всех случаях соединения с двойной связью в кольце имеют меньшую теплоту гидрирования, а следовательно, обладают большей устойчивостью, чем их изомеры с двойной связью вне кольца. Это подтверждается исследованием кислотно-каталитич. изомеризации соединений с 5- и 6-звенными циклами.

VI. Измерены теплоты гидрирования ΔH (*ккал/моль*) в уксусной к-те при 25° 2,4-диметил-1-пентена (—26,7), 2,4-диметил-2-пентена (—25,2), 2,4,4-триметил-1-пентена (—25,5), 2,4,4-триметил-2-пентена (—26,8), 4-метил-*цис*-2-пентена (—27,3), 4-метил-*транс*-2-пентена (—26,4), 4,4-диметил-*цис*-2-ментена (—30,8), 4,4-диметил-*транс*-2-пентена (—26,5), 2,2,5,5-тетраметил-*цис*-3-гексена (—36,2), 2,2,5,5-тетраметил-*транс*-3-гексена (—26,9). Обсуждены строение и устойчивость исследованных соединений. Часть IV см. РЖХим, 1958, 31660.

А. Золотаревский

63677. **К термодинамике смесей жидкостей с молекулами различной величины. Эффекты смешения системы бензол —*о,о′*-дитолил. Кортюм, Фогель** (Zur Thermodynamik von Flüssigkeitsmischungen verschiedener Molekülgröße. Mischungseffekte des Systems Benzol-o,o′-Ditolyl. Kortüm G., Vogel W.), Z. Elektrochem., 1958, 62, № 1, 40—48 (нем.)

Измерены давления пара p_0 и мол. теплоты смешения ΔH в системе бензол — o,o′-дитолил при 35° во всем интервале составов. В пределах эксперим. ошибок $\Delta H = Cx_Dx_B = 4\Delta H(\text{макс.})\ x_Dx_B$, где $\Delta H(\text{макс.}) = 36{,}2$ *кал/моль*, x_D, x_B — мол. доли компонентов. Вычислены дифференциальные избыточные энтропии смешения бензола. Опытные значения сравнены с вычисленными по квазихим. теории атермич. смесей решеточной модели жидкостей (Orr W. J. C., Trans. Faraday Soc., 1944, 40, 320; 1947, 43, 12; Guggenheim E. A., Proc. Roy. Soc., 1944, A183, 203, 213). Согласие этих двух значений для данной системы гораздо лучше, чем для исследованной ранее (РЖХим, 1955, 45455) системы бензол-дифенил, где отношение мол. объемов компонентов составляет 1,7 при 25° против 2,06 для данной системы.

В. Урбах

63678. **Растворимость и энтропия растворения йода в *н*-C_7F_{16}, *цикло*-$C_6F_{11}CF_3$, $(C_3F_7COOCH_2)_4C$, *цикло*-$C_4Cl_2F_6$, CCl_2FCClF_2 и $CHBr_3$. Синода, Гильдебранд** (The solubility and entropy of solution of iodine in *n*-C_7F_{16}, c-$C_6F_{11}CF_3$, $(C_3F_7COOCH_2)_4C$, c-$C_4Cl_2F_6$, CCl_2FCClF_2 and $CHBr_3$. Shinoda Kozo, Hildebrand J. H.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 3, 292—294 (англ.)

В развитие работ, опубликованных ранее (РЖХим, 1957, 26083), измерены при различных т-рах растворимости йода в шести р-рителях, 5 из которых имеют малые значения параметров растворимости. Значения энтропии растворения твердого йода получены с помощью ур-ния $\bar{S}_2 - S_2\,(\text{тв.}) = R(\partial \ln x_2/\partial \ln T)_{\text{нас}} \cdot (\partial \ln a_2/\partial \ln x_2)_T$, где x_2 и a_2 соответственно мол. доля и активность йода. Фактор $(\partial \ln a_2/\partial \ln x_2)_T$ выражающий отклонение от закона Генри, близок к 1 для пяти исследованных фторированных углеводородов. Найдены при 25° значения растворимости йода ($100\,x_2$) и величины $R(\partial \ln x_2/\partial \ln T)$ (нас.) соответственно в *н*-C_7F_{16} 0,01837; 34,4, *цикло*-$C_6F_{11}CF_3$ 0,02101; 31,7, $(C_3F_7COOCH_2)_4C$ 0,1170; 26,3, *цикло*-$C_4Cl_2F_6$ 0,1241; 26,2, CCl_2FCClF_2 0,2447; 24,35, $CHBr_3$ 6,249; 17,8, Параметры растворимости р-рителей, вычисленные из этих значений x_2 при параметре йода 14,1 на 0,2—0,4 меньше, чем вычисленные из теплоты испарения. На графике зависимости $R(d \ln x_2/\partial \ln\ T.)$ (нас.) от $-R \ln x_2$ полученные экспериментально точки укладываются на прямую.

А. Золотаревский

63679. **Адиабатическая сжимаемость системы метанол — хлористый кальций — мочевина. Барановский, Якоб, Сарновский** (Die adiabatische Kompressibilität des Systems Methanol — Calciumchlorid — Harnstoff. Baranowski B., Jacob H. P., Sarnowski M.), Bull. Acad. polon. sci. Sér. sci. chim. géol. et géogr., 1958, 6, № 1, 31—37, III (нем.; рез. русск.)

Определена при 25 ± 0,05° адиабатич. сжимаемость (β) систем CH_3OH (I) — $CaCl_2$ (II) — $CO(NH_2)_2$ (III) и I—III по ф-ле Ньютона $v^2 = 1/\rho\beta$, где $v = \lambda\nu$ — скорость звука, ρ — плотность, λ — длина волны (определялась оптически), $\nu = 2{,}4000 \pm 0{,}0002$ *Мгц* — частота ультразвуковой волны. v определялась по методу вторичных интерференций. Подробно описаны аппаратура и методика измерений. Найдено, что с увеличением конц-ии III значительно снижается β. Рассмотрено влияние сольватации на получаемые значения β.

А. Золотаревский

63680. **Органические полупроводники с высокой проводимостью. II. Структура комплекса виолантрен-йод. Акамацу, Мацунага, Курода** (Organic semiconductors with high conductivity. II. Structural aspect of violanthrene-iodine complex. Akamatu Hideo, Matsunaga Yoshio, Kuroda Haruo), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 6, 618—625 (англ.)

Исследовано равновесие между р-ром J_2 в CCl_4 и твердым комплексом виолантрен-йод при 27 ± 1 и —3 ± 2°. Термодинамич. анализ полученных изотерм показывает, что вплоть до мольного отношения $J_2 : C_{34}H_{18} = 2$ этот комплекс представляет собой твердый р-р внедрения $C_{34}H_{18}$ и нестехиометрич. мол. соединения с идеализованной ф-лой $C_{34}H_{18} \cdot 2J_2$ (I), а при мольных отношениях > 2 — твердый р-р I и J_2. Грубо оценены теплоты образования I. Рентгеновские данные подтверждают существование I и показывают, что при образовании I межатомное расстояние в J_2 увеличивается от 2,67 до 2,85 А. Пикнометрич. определение плотности комплексов $C_{34}H_{18}$-J_2 показывает, что при мольных отношениях ⩽ 2,5 уд. объем комплексов больше суммы уд. объемов компонентов. Сделан вывод, что в I 4 молекулы J_2 внедрены между двумя соседними молекулами $C_{34}H_{18}$ и что их положение строго нелокализовано по отношению к молекулам $C_{34}H_{18}$. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 74242

А. Хейнман

63681. **Термодинамика диссоциации ионной пары. Пикрат тетрабутиламмония в хлорбензоле, *о*- и *м*-дихлорбензоле. Флэрти, Штерн** (Thermodynamics of ion pair dissociation. Tetrabutylammonium picrate in chlorobenzene, *o*- and *m*-dichlorobenzene. Flaherty Patrick H., Stern Kurt H.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 5, 1034—1038 (англ.)

Измерена электропроводность пикрата тетрабутиламмония в C_6H_5Cl, *о*- и *м*-$Cl_2C_6H_4$ при 25, 35 и 45°. Определены константы K, свободные энергии ΔF^0, энтропии ΔS^0 и теплоты ΔH^0 диссоциации. Рассмотрено согласие с опытом теорий Бьеррума (Bjerrum N., Kgl. danske videnskab. selskab., 1926, 7, № 9, 3) и Денисона и Рамзея (РЖХим, 1957, 40561). Расчет расстояния наибольшего сближения ионов a по Бьерру-

му, Денисону и Джилкерсону (РЖХим, 1957, 57162) приводит к различным значениям a. Выражение для K^{-1} по Бьерруму отличается от такового по Денисону и Рамзею на множитель $4\pi Na^3 \cdot 10^{-3}$, который равен 1 при $a = 5{,}1 \cdot 10^{-8}$ *см*. Следовательно, обе теории дают близкий результат для K только в случае ионов определенных размеров. ΔH^0 и ΔS^0, рассчитанные по Бьерруму и Денисону и Рамзею с использованием опытных значений ΔF^0, отличаются от эксперим. в несколько раз. Отмечено, что в теории Бьеррума a является произвольно изменяемым параметром, маскирующим специфич. взаимодействие электролита с р-рителем.

Ю. Кесслер

63682. Изучение процессов парообразования веществ в электрической дуге. Черненко А. И., Изв. высш. учебн. заведений. Физика, 1958, № 1, 140—146

Для изучения процессов парообразования в-в в электрич. дуге применен метод рентгенографии электродов. Навески различных металлов помещались в кратер электрода и во время горения дуги рентгенографировались на пленку. Установка с рентгеновской трубкой АВ-25 позволяла получать на рентгеновской пленке кадры, следующие один за другим ежесекундно, при экспозиции 0,3 сек. Подсчет на рентгенограмме числа кадров позволял устанавливать время полного испарения образца (t_n). Получен ряд летучести чистых элементов: Bi, Tl, Pb, Sn, Ni, Fe, Mn, Ag, Hg, As, Te, Cd, Zn, Sb, Cu, In, Ga, Ge, Ti, Th, Ta, Mo, W. Изучалось также поведение в дуге соединений и минералов. Найдено, что $t_n = am^b$, где b может изменяться от 0 до 1, а значение коэф. a соответствует времени испарения образца с массой $m = 1$. Достаточная воспроизводимость коэф. a и b позволила принять a за меру летучести. Из ур-ния теплового баланса получено выражение для скорости испарения в-ва: $dm/dt = f(\Delta H/M)$, где ΔH — мол. изменение энтальпии при парообразовании, M — мол. вес, позволяющее интерпретировать форму кривых испарения.

А. Золотаревский

63683. Соотношение между структурой органических соединений и их точками кипения. Пуаза (Relations entre la structure des composés organiques et leur point d'ébullition. Poizat Louis), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 10, 1111—1115 (франц.)

Для каждого органич. в-ва может быть найдено число N, от которого по общей ф-ле зависит т-ра кипения $t = (\lg N - A)/B$. N вычисляется как сумма значений для атомов углерода, находящихся в виде различных групп: $-CH_3$ + 3,0; $-CH_2-$ + 1,0; $-CH<$ — 1,3; $>C<$ — 3,7; $=CH_2$ + 2,84; $=CH-$ + 0,98; $=C<$ — 0,92; $\equiv CH$ + 3,05; $\equiv C-$ + 1,10; $-CH_3Cl$ + 5,35; $-CH_2OH$ + 9,85; $-CO-$ + 4,85; $-COOH$ + 4,7; $-CO.O-$ (в сложных эфирах первичных спиртов) + 3,0. A и B — костанты для данного гомологич. ряда. Для углеводородов и хлоропроизводных $A = 0{,}903$; для простых эфиров 0,907; для сложных эфиров 0,9137; B для указанных классов 0,0013. Для спиртов $A = 1{,}021$; для оксосоединений 0,982; в обоих случаях $B = 0{,}0014$. Для органич. кислот $A = 0{,}6588$; $B = 0{,}0020$. Из данных для ~ 100 соединений лишь в шести случаях расхождения между вычисленными и эксперим. значениями т-ры кипения превышают 1°.

Б. Анваер

63684. Изотермы растворимости жидкостей в сжатых газах. Ротт Л. А., Сб. научн. работ. Белорусск. лесотехн. ин-т, 1958, вып. 9, 299—303

Рассмотрена двойная газовая система, представляющая бесконечно разбавленный р-р пара в сильно сжатом газе. Термодинамич. путем показано, что $(\partial v_2/\partial n_{2_{n,V,T}} < < 0$, где V_2 — парц. мол. объема растворенного в-ва, n_2 — число молекул растворенного в-ва, n_1 — число молекул газа-растворителя, V — объем системы, T — т-ра. На основе этого неравенства дается объяснение наблюдаемому минимуму на кривой зависимости мол. доли растворенного в-ва (N_2) от давления. Выведена ф-ла $N_2 = 1 - n_1 / (a - 3^{1/3}b^2 n_1^{1/3} + 3^{2/3} b n_1^{2/3})$, где a и b — константы при постоянных V и T. Полученная ф-ла проверена по эксперим. данным (Кричевский И. Р., Гамбург Д. Ю., Ж. физ. химии, 1943, 27, 215) для растворимости бензола в сжатом азоте (при $P = 50—200$ *атм* $a = 5{,}034$, $b = 2{,}494$; при $P = 100—400$ *атм* $a = 9{,}068$, $b = 3{,}04$), воды в азоте, водороде и CO_2. Истинная величина N_2 вычислялась по ф-ле $N_{2,\text{ист}} = (f / f_0) N_2$, где f_0 — летучесть жидкости при давлении насыщ. пара, f — летучесть при давлении P. N_2 рассчитывалась при постоянном значении f_0 для всех значений давления. Вычисленные значения согласуются с эксперим. данными.

А. Золотаревский

63685. Растворимость, энтропия и парциальные мольные объемы в растворах газов в неполярных растворителях. Джолли, Гильдебранд (Solubility, entropy and partial molal volumes in solutions of gases in non-polar solvents. Jolley J. E., Hildebrand J. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 5, 1050—1054 (англ.)

Растворимость (x_2) газов в жидкостях представлена в зависимости от силовых констант Леннард-Джонса ε/k газов и от параметров растворимости δ_1; $\lg x_2$ растет линейно с ε/k. Энтропии (Э) разных газов в одинаковых р-рителях линейно зависят от $R \ln x_2$. Экстраполяцией к $R \ln x_2 = 0$ получаются значения Э, близкие к значениям Э конденсации паров р-рителя, рассчитанным для состояния 25° и 1 *атм*. Экспериментально получена линейная зависимость объема р-ра от числа молей растворенного газа. Э и парц. мольные объемы р-ров при пересчете к $x_2 = 10^{-4}$ практически совпадают для каждого газа во всех р-рителях (за исключением фтороуглеродов). Э растворения сильнее зависит от ε/k газа, чем от δ_1. В р-ре предполагается участие молекул газа вместе с молекулами р-рителя в беспорядочном движении с бесконечно малыми отдельными смещениями.

В. Гейдерих

63686. Расчет и классификация бинарных смешанных фаз. Мейер, Холлек (Berechnung und Klassifizierung binärer Mischphasen. Meier H., Holleck L.), Z. phys. Chem. (DDR), 1957, 208, № 1—2, 109—126 (нем.)

Предложен метод расчета бинарных смесей по значениям парц. давления одного из компонентов при двух различных конц-иях x_1. Вначале определяется активность a_1 по эмпирич. ур-нию $f_1 - 1 = \alpha(1 - x_1)^2 / (1 + \beta x_1)^2$, где $f_1 = a_1/x_1$, $a_1 = P_1/P_1^\circ$ и по двум ур-ниям для конц-ии x_1' и x_1'' находятся коэф. α и β, а следовательно, определяется искомая функция $a_1 = \Phi_1(x_1)$. Затем определяется для 2-го компонента $a_2 = \Phi_2(x_2)$ путем численного либо графич. интегрирования ур-ния Дюгема — Маргулеса при известном значении $a_1 = \Phi_1(x_1)$. Применимость этого метода положена автором в основу классификации бинарных смесей, разделяющихся на 3 типа. Тип I: идеальные системы ($a_1 = x_1$, $a_2 = x_2$). Примеры: *н*-гептан (I) — CCl_4, I — *н*-гексан, бензол (II) — толуол. Тип II: регулярные реальные системы; рассчитываются по описанному методу. Примеры, где взаимодействие A·A и B·B > A·B: $CHCl_3 - CS_2$, $C_2H_5J - CH_3COOC_2H_5$, CS_2 — II, ацетон (III) — этиловый эфир (IV), CS_2 — IV, C_2H_5OH — IV. Пример, где взаимодействие A·B > > A·A и B·B: $CHCl_3$ — III. Тип III: нерегулярные системы; точно не рассчитываются по описанному методу. Примеры: II — метанол (V), I — V, I — C_2H_5OH, I — *н*-C_4H_9OH, циклогексан — C_2H_5OH, II — нитробензол, II — анилин, II — CH_3COOH, CS_2 — циклогексан, III — CS_2, III — изопропанол. В большинстве случаев

для типа III систем характерна ассоциация молекул одного из компонентов. А. Золотаревский

63687. **О термической диссоциации карбонатов. Сообщение 3. Температурная зависимость и метод истинных экспонентов. Сравнение с испарением. Андруссов** (Über die thermische Dissoziation von Karbonaten. Mitt. 3. Temperaturabhängigkeit und Methode wahrer Exponente. Vergleich mit der Verdampfung (1). Andrussow L.), Z. phys. Chem. (DDR), 1957, 208, № 1—2, 78—97 (нем.)

На основе литературных данных по т-рам разложения карбонатов Ag, Cd, Ca, Sr и Ba получены сглаженные кривые температурной зависимости истинных (n^*) и средних (n) температурных экспонентов, которые определяются из ур-ний: $(P + dP)/P = [T + + dT/T]^{n^*}$ и $P(\text{дисс.}) = P_0(T(\text{дисс.})/T)^n$, где T_0 и P_0 — стандартная т-ра и соответствующее ей давление диссоциации. Определены численные значения и ур-ния для вычисления равновесных давлений и т-р указанных соединений. Аналогичные ур-ния даны для зависимостей между n^*, T и P для процессов испарения. Приведена таблица значений n^* для процесса испарения большого числа органич. и неорганич. жидкостей при $p = 80$ *мм* рт. ст. Метод экспонентов сопоставлен с другими приближенными методами вычисления указанных свойств в-в. Сообщение 1 и 2 см. Z. phys. Chem., 1925, 115, 273; 116, 81; РЖХим, 1957, 62979. А. З.

63688. **Изучение термодинамических свойств безводной бромной меди. Барре, Генебо-Тевено** (Étude des propriétés thermodynamiques du bromure cuivrique anhydre. Barret Pierre, Guenebaut-Thevenot Nicole), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 3, 409—413 (франц.)

Значительные расхождения между данными по диссоциации $CuBr_2$, полученными Щукаревым и Оранской (РЖХим, 1955, 54624) и Джексоном (Jackson, J. Chem. Soc., 1911, 49, 1, 1066), авторы объясняют тем, что мокрые методы получения $CuBr_2$ дают кристаллы, содержащие жидкие включения. Поэтому был избран сухой метод получения $CuBr_2$, для чего в-во, полученное мокрым путем, нагревалось в вакууме при 200—400° и затем образовавшаяся CuBr обрабатывалась безводн. газообразным Br_2. Изучение давления диссоциации при 150—250° привело к результатам, выраженным ур-нием $\lg p(\text{атм}) = -4220/T + 7{,}52$. Из этих данных вычислено для образования $CuBr_2$ $\Delta H = -31{,}08$ *ккал/моль*; $S_0 = 34{,}02$ энтр. ед. Значение т. пл. 500° ошибочно, так как уже при 290° давление диссоциации достигает 1 *атм*. Б. Анваер

63689. **Химия серы. 44. Энтальпии испарения, давления паров, точки кипения, критические температуры и давления и постоянные Трутона сульфанов. Фехер, Хитцеман. 45. К изучению жидкой серы (плотность, коэффициент расширения и сжимаемость). 46. К изучению жидкой серы (зависимость теплоемкости от температуры). Фехер, Хельвиг** (Beiträge zur Chemie des Schwefels. 44. Verdampfungsenthalpien, Dampfrucke, Siedepunkte, kritische Temperaturen und Drucke sowie Troutonsche Konstanten von Sulfanen. Feher F., Hitzemann G. 45. Zur Kenntnis des flüssigen Schwefels. (Dichte, Ausdehnungskoeffizient und Kompressibilität). 46. Zur Kenntnis des flüssigen Schwefels. (Temperaturabhangigkeit der spezifischen Wärme). Feher F. Hellwig E.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1958, 294, № 1—2, 50—62; 63—70; 71—80 (нем.)

44. В дифференциальном калориметре измерены теплоты испарения L_v H_2S_n (I) $n = 2, 3, 4, 5$ при комнатной т-ре и давлении, немного меньшем равновесного. С использованием эмпирич. зависимости между давлением пара и охлаждением испаряемой жидкости определены давления паров I при 20°. По ур-нию Клаузиуса — Клапейрона, считая пар идеальным газом и пренебрегая зависимостью L_v от T, авторы рассчитали т-ры кипения T_s I при 760 *мм* рт. ст. и графически представили возможный ход кривых $p - T$. По правилу Гульдберга, $(T_s / T_k = 0{,}6)$ оценены крит. т-ры T_k. Из ур-ния $p_k = 1{,}8\ T_k / R_M$ (Nernst W. Theoretische Chemie. 15. Aufl., 1926, S. 384) (R_M — мол. рефракция) оценены крит. давления p_k. По эмпирич. ур-нию $L_T = L_0[(T_k - T)/T_k]^{0{,}375}$ (РЖХим, 1956, 46257) (L_0 — энтальпия испарения при $T = 0°$ K) вычислены температурные коэф. L_v, при помощи которых опытные значения L_v пересчитаны на 20° (8074 ± 33, $10\,884 \pm 49$, $13\,573 \pm 70$, $16{,}344 \pm 143$ *кал / моль*) и вычислены L_s при T_s (7497, 9327, 11261, 13 340 *кал / моль*; точность 10%); постоянные Трутона равны 21,9; 21,0; 21,9 и 23,9 *кал / моль. град* для $n = 2, 3, 4, 5$ соответственно, что указывает на отсутствие заметной ассоциации в жидком и парообразном состояниях. Установлена эмпирич. зависимость $L_v^{20} = 2550 + 2760n$ *кал / моль*.

45. Измерены плотность D и коэф. объемного расширения α жидкой S в интервале 120—420°. Определения проводились в помещенной в термостат заполненной S стеклянной трубке (СТ), объем которой был точно известен при комнатной т-ре. При повышении т-ры часть S вытеснялась через отводную трубку, собиралась в фарфоровом тигле и взвешивалась. Объем СТ при данной т-ре рассчитывался по коэф. расширения стекла. Оставшаяся в СТ S взвешивалась в конце опыта. Т-ра измерялась Cu-константановой термопарой. Точность определения D 0,01% до 280, 0,1% до 380 и 0,3% до 420°; α 1,5% до 300 и 3% до 420°. Из полученных данных и скорости звука (Kleppa O. J., J. Chem. Phys., 1950, 18, 1303) рассчитаны адиабатич. и изотермич. сжимаемость. Результаты измерений и расчетов представлены в таблицах и на графиках.

46. В калориметре с изотермич. оболочкой измерена теплоемкость жидкой S при 120 — 440° с точностью 1% до 250, 2% до 350 и 7% до 440°. Кривая $c_p - t$ имеет острый максимум при 161°; при $> 200°$ c_p в ~ 2 раза выше, чем экстраполированная от $t \leqslant 150°$. Полученные значения c_p при $t \geqslant 161°$ в ~ 2 раза больше найденных ранее (РЖХим, 1955, 1802; 1957, 63025). Ход кривой c_p качественно истолкован на основе представлений о разрыве колец S_8 с последующим образованием цепных полимерных радикалов S_{8n}^* и их расщепления при дальнейшем повышении т-ры. Сообщение 43 см. РЖХим, 1958, 64007. Ю. Кесслер

63690. **Измерение давления насыщенного пара цинка и кадмия методом изотопного обмена. Несмеянов Ан. Н., Ильичева И. А.**, Ж. физ. химии, 1958, 32, № 2, 422—427 (рез. англ.)

Давления насыщ. паров Zn и Cd измерены методом изотопного обмена через диафрагму с использованием долгоживущих радиоактивных изотопов Zn^{65} ($T = 250$ дней) и Cd^{113} ($T = 5{,}1$ года). Приведена схема прибора, дано его подробное описание, изложена методика приготовления радиоактивных препаратов. Давление насыщ. пара Zn при 493—633° K описывается ф-лой $\lg P_{мм} = -63\,519/T + 8{,}3425$. Давление насыщ. пара Cd измерялось в интервале 411—481° K; опытные данные хорошо укладываются на прямой, построенной в координатах $\lg P - 1/T$. Вычислены теплоты сублимации при абс. нуле ΔH_0^0: для Zn $30{,}30 \pm 0{,}6$, для Cd $26{,}55 \pm 0{,}13$ *ккал/г-атом*. Полученные авторами данные по давлению насыщ паров Zn и Cd согласуются с литературными. С. Бык

63691. Газообразные продукты испарения NaOH. Скунмейкер, Портер (Gaseous species in the vaporization of sodium hydroxide. Schoonmaker Richard C., Porter Richard F.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 3, 454—457 (англ.)

Масс-спектрографически изучен состав пара NaOH методом, описанным ранее (РЖХим, 1956, 12108; 1957, 3463). При 300—450° жидкий NaOH испаряется главным образом в виде димерных молекул. С использованием данных по ионному току вычислены теплоты процессов: $2NaOH$(жидк.) $= Na_2(OH)_2$(газ.). ΔH° (660° K) $= 28 \pm 3$ *ккал/моль* димера: NaOH(тв.) = = NaOH(газ.), ΔH° (298° K) $= 46{,}8 \pm 3$ *ккал/моль* NaOH; $2NaOH$ (газ.) $= Na_2(OH)_2$ (газ.), ΔH° (660° K $= -54 \pm \pm 5$ *ккал/моль* димера. Энергия димеризации уменьшается в ряду NaOH(газ.) > NaCl(газ.) > NaF(газ.).

А. Золотаревский

63692. Давления паров четыреххлористого циркония и четыреххлористого гафния. Палко, Район, Кун (The vapor pressures of zirconium tetrachloride and hafnium tetrachloride. Palko A. A., Ryon A. D., Kuhn D. W.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 3, 319—322 (англ.)

Статистическими методами измерены давления паров $ZrCl_4$ в твердом состоянии до т-ры плавления и $HfCl_4$ в твердом и жидком состояниях. Подробно описаны аппаратура и методика измерений. Определены т-ры плавления $ZrCl_4$ 437° и $HfCl_4$ 434°. Эксперим. данные подчиняются ур-ниям для $HfCl_4$ (476—681° K) $\lg p$ (*мм*) $= -5197/T + 11{,}712$; $ZrCl_4$ (480—689° K) $\lg p$ (*мм*) $= -5400/T + 11{,}766$; $ZrCl_4$ (710—741° K) $\lg p$ (*мм*) $= -3427/T + 9{,}088$. Из наклона кривых вычислены теплота сублимации $HfCl_4$ $23{,}8 \pm 0{,}3$ *ккал/моль*, $ZrCl_4$ $24.7 \pm 0{,}3$ *ккал/моль*, теплота испарения $ZrCl_4$ $15{,}7 \pm 0{,}9$ *ккал/моль*, теплота плавления $ZrCl_4$ (по разности) $9{,}0 \pm 0{,}9$ *ккал/моль*, давление пара при т-ре плавления $ZrCl_4$ 14 500 *мм* рт. ст. и $HfCl_4$ 23 000 *мм* рт. ст.

А. Золотаревский

63693. Давление пара VOF_3. Треварроу (The vapor pressure of vanadium oxytrifluoride. Trevorrow La Verne E.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 3, 362 (англ.)

Измерено статич. методом давление пара VOF_3 при 72—123°. Данные приведены в таблице. При 110° давление пара VOF_3 равно 760 *мм* рт. ст. А. Золотаревский

63694. Давления паров хлористого алюминия, бромистого алюминия и смешанной соли $Al_2Br_2Cl_4$. Данн, Грегори (Vapor pressures of aluminum chloride, aluminum bromide and the mixed halide phase $Al_2Br_2Cl_4$. Dunne Thomas G., Gregory N. W.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 7, 1526—1530 (англ.)

Давления паров Al_2Cl_6 (I), Al_2Br_6 (II) и $Al_2Br_2Cl_4$ (III) измерены эффузионным методом в интервале 0° — 40°. Описаны аппаратура и методика измерений. Давление пара I описывается ур-нием $\lg p$(*мм*) $= -6536/T + 17{,}77$; теплота сублимации $\Delta H_s =$ 29,9 *ккал/моль*. Для II $\lg p$(*мм*) $= -4292/T + 12{,}18$; $\Delta H_s = 19{,}7$ *ккал/моль*. Для III $\lg p$(*мм*) $= -5747/T + 16{,}53$; $\Delta H_s = 26{,}3 \pm 3$ *ккал/моль*. Многочисленными опытами установлена независимость (в пределах ошибок опыта) давления паров от геометрии эффузионной ячейки.

С. Бык

63695. Давление паров перфторпентанов. Технологические данные. Дейвис (Vapor pressures of perfluoropentanes. Processing and engineering data. Davis D. S.), Chem. Process., 1957, 20, № 5, 238 (англ.)

На основании опубликованных ранее (РЖХим, 1957, 18465) данных по давлению паров перфторпентанов получено ур-ние $\lg p = a + b/(t + 230)$, где p — давление в *мм* рт. ст., t — т-ра в °C, a и b — константы, характеризующие данный фторуглеводород. Построена номограмма, позволяющая для интервала 10—70° определять давление паров нонафторциклопентана (C_5F_9H), перфторизопентана (*изо*-C_5F_{12}), перфтор-*н*-пентана (*н*-C_5F_{12}) и перфторциклопентана (C_5F_{10}).

С. Бык

63696. Азеотропы и эвтектики и их значение в прикладной физической химии. Свентославский В. В., Вестн. АН СССР, 1958, № 4, 37—41

Краткий обзор опубликованных школой автора работ в области азеотропных и эвтектич. систем. Сюда относятся исследования азеотропов, возникающих при перегонке каменноугольной смолы, разработка учения о полиазеотропных смесях, об идеальных поликомпонентных эвтектиках, калориметрич. исследования, разработка аппаратуры и др.

А. Золотаревский

63697. О некоторых физических свойствах смесей азотной кислоты и хлороформа, взятых в чистом виде и в присутствии воды или серной кислоты. Пако, Перрон (Sur quelques propriété physiques des mélanges d'acide nitrique et de chloroforme, seuls ou en présence d'eau ou d'acide sulfurique. Paquot Charles, Perron Roger), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 4, 529—531 (франц.)

Изучена бинарная система азотная к-та (I) — хлороформ (II). В жидком состоянии компоненты ограниченно растворимы друг в друге: при 15° фаза, богатая **II**, содержит $20{,}5 \pm 0{,}5\%$ **I**, а фаза, богатая **I**, содержит $94 \pm 1\%$ **I**; с повышением т-ры взаимная растворимость растет. Для гомог. р-ров, богатых **II**, установлено существование положительного гомоазеотропа с точкой кипения 47,5° (при 15% **I**). Гетерог. смеси **I** и **II** дают гетероазеотроп с точкой кипения ~51° (пар содержит 27—28% **I**). Определен коэф. распределения (K) **I** между H_2O и **II**. При малом содержании **I** в смеси K (отношение кол-ва **I** в **III** к кол-ву **I** во **II**) очень велик, но с увеличением содержания **I** уменьшается и далее становится примерно постоянным ($K = 60$). Определен также K **I** в смесях серная к-та (**III**)-**II**, водн. р-р серной к-ты (с 5 и 10% H_2O)-**II**. При изучении равновесия пар — жидкость в тройной системе **I** — **II** — H_2O установлен тройной азеотроп с точкой кипения 46° состава 5% **I**, 92% **II** и 3% H_2O. Тройная система **I** — **III** — **II** характеризуется той особенностью, что, за исключением смесей, состоящих почти целиком из **III** (такие смеси не исследовались), все тройные жидкие системы дают пар, не содержащий **III**. Результаты измерений представлены на треугольной диаграмме, позволяющий определить содержание **I** в парах, находящихся в равновесии с различными по составу тройными жидкими смесями **I-III-II**.

Ю. Третьяков

63698. Метод определения точки кипения при вакуумной перегонке. Рекхард (Eine Methode zur Berechnung der Siedepunkte bei Vakuumdestillationen. Reckhard Helmut), Erdöl und Kohle, 1958, 11, № 4, 234—241 (нем.)

Описан метод графич. и расчетного определения точки кипения при давлениях, отличающихся от нормального. Выведены ур-ния, на основании которых построена номограмма зависимости точки кипения от давления. Вычислены для 400 органич. в-в значения величины b, характеризующей эту зависимость. В-ва разбиты на группы с примерно одинаковым значением b. Приведены примеры определения точки кипения при пониженном давлении.

А. Золотаревский

63699. Критическое давление $SiCl_4$ и $TiCl_4$. Менцер (Kritischer Druck von $SiCl_4$ und $TiCl_4$. Menzer Winfried), Naturwissenschaften, 1958, 45, № 6, 126 (нем.)

Экспериментально определены крит. давления p_k $SiCl_4$ и $TiCl_4$. Измерения проводились классич. методом Кальете при помощи аппаратуры, описанной ранее (Al-

schul M., Z. phys. Chem., 1883, 11, 577). Для $SiCl_4$ $p_k = 37{,}1 \pm 0{,}1$, для $TiCl_4$ $p_k = 45{,}7 \pm 0{,}1$ *атм.* Величина p_k для $SiCl_4$ хорошо согласуется с значением крит. давления, вычисленным на основании приближенного ур-ния Герцога (Herzog R., Industr. and Engng Chem., 1944, 36, 997). С. Бык

63700. **Температура тройной точки теллура. Макол, Уэструм** (The triple-point temperature of tellurium. Machol Robert E., Westrum Edgar F., Jr), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 3, 361—362 (англ.)

Температура тройной точки Te (99,999 + %) определена по кривым нагревания и охлаждения Te в вакууме, и найдена равной 449,5 ± 0,3°. Критически рассмотрены литературные данные по т-ре плавления Te и обсуждены причины расхождений. Превращение в твердом состоянии, о котором сообщалось ранее (Umino S., Kinzokuno-Kenkyu, 1926, 3, 498), при обследовании интервала 300—450° не подтвердилось.

А. Золотаревский

63701. **Наблюдение фазового изотермического превращения титана при высокой температуре. Сорель-Штернберг** (Observation d'un changement de phase isotherme du titane à haute température. Sorel-Sternberg Micheline), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 6, 765—767 (франц.)

Методом кинематографич. съемки в эмиссионном электронном микроскопе наблюдалось фазовое изотермич. превращение Ti при 1200°. При нагревании монокристаллич. образцов промышленного Ti (0,2% O_2) в вакууме с течением времени на поверхности металла появлялся пластинчатый осадок, рост которого наблюдался методом замедленной съемки (1 кадр в 1 сек.). При остаточном давл. $5 \cdot 10^{-5}$ *мм* рт. ст. осадок появляется после 1 час. нагрева и растет со скоростью 0,01 *мм/сек* в длину и 0, 002 *мм/сек* в ширину, а при давл. $5 \cdot 10^{-4}$ *мм* рт. ст. осадок появляется через 10 мин. и растет намного быстрей: 0,1 *мм/сек* в длину и 0,002 *мм/сек* в ширину. Влияние вакуума на термич. превращение объясняется на основе рассмотрения диаграммы Ti—O_2: при т-ре 1200° Ti чрезвычайно энергично поглощает O_2, что ведет к фазовому превращению $\beta \to \alpha$; при более высоком остаточном давлении ($5 \cdot 10^{-4}$ *мм* рт. ст.) такое превращение облегчается и идет с большей скоростью. Ю. Третьяков

63702. **О рассеянии рентгеновых лучей и тепловых нейтронов однокомпонентными кристаллами вблизи точки фазового перехода второго рода. Кривоглаз М. А.,** Ж. эксперим. и теор. физ., 1958, 34, № 2, 405—411 (рез. англ.)

Исследованы особенности рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов однокомпонентными кристаллами вблизи точки фазового перехода второго рода. Явно принимаются во внимание геометрич. искажения кристаллич. решетки, связанные с флуктуациями внутренних параметров, которые характеризуют дальний порядок. Рассмотрен общий случай, когда дальний порядок характеризуется не одним, а несколькими параметрами. Учет геометрич. искажений может привести к существенному изменению качеств. картины распределения интенсивности диффузного рассеяния в пространстве обратной решетки, в частности к появлению слагаемых, обратно пропорциональных квадрату расстояния от узла обратной решетки, т. е. стремящихся к бесконечности при приближении к этим узлам. Вблизи точки фазового перехода второго рода могут наблюдаться особенности в распределении диффузного рассеяния как около сверхструктурных, так и около основных правильных отражений. Тип зависимости интенсивности рассеяния от т-ры и положения в пространстве обратной решетки существенно зависит от симметрии кристалла. Более подробно рассмотрены сегнетоэлектрич. кристаллы. В этом случае параметры, определяющие интенсивность диффузного рассеяния вблизи узлов в пространстве обратной решетки, могут быть определены при помощи независимых экспериментов. Резюме автора

63703. **Многобарьерная кинетика. Образование ядер кристаллизации. Гиддингс, Эйринг** (Multi-barrier kinetics. Nucleation. Giddings J., Calvin, Eyring Henry), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 3, 305—308 (англ.)

Даны ф-лы, выражающие константу скорости процесса, включающего прохождение частиц через ряд потенциальных барьеров. Ф-лы применены для выражения скорости роста кристаллов. Показано, что подобным путем могут быть решены многие кинетич. проблемы. М. Баранаев

63704. **Кинетика перехода от тригональной к кубической симметрии в кристаллах нитрата цезия на мусковите. Феррони, Кокки** (Kinetics of the trigonal-to-cubic transition in crystals of caesium nitrate on muscovite. Ferroni E., Cocchi M.), Nature, 1958, 181, № 4613, 903 (англ.)

Исследована кинетика полиморфного превращения нитрата цезия (переход от тригональной к куб. модификации) на кристаллах, полученных конденсацией на стекле и мусковите, с целью выяснения влияния кристаллич. структуры подложки. Фазовый переход фиксировался с помощью микроскопа по характерному изменению поверхности. Установлено, что при нагревании (скорость ~ 2 град/мин) превращение проходит на стеклянной подложке раньше, а при охлаждении — наоборот. Интервал во времени между превращениями на стекле и мусковите не превосходил 45 сек. По-видимому, в случае $CsNO_3$ межфазная некогерентность меняется слабо при фазовом переходе, вследствие чего мало меняется и равновесная т-ра перехода. Однако данные указывают, что эпитаксия тригональной фазы более стабильна и более вероятна. В случае эпитаксии бромистого натрия на галените для превращения $NaBr \to NaBr \cdot 2H_2O$ разница во времени между превращениями на галените и стекле составляет почти 2 часа. В этом случае образование кристаллогидрата приводит к заметному увеличению межфазной некогерентности и к сильному изменению равновесной т-ры перехода. Д. Белащенко

63705. **Вопросы общей теории диаграмм равновесия многокомпонентных гетерогенных сплавов. Палатник Л. С., Ландау А. И.,** Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 3, 637—649. Дискус., 654—658

Основные результаты исследований авторов в области теории многокомпонентных гетерог. систем: обобщение правила фаз и известного неравенства $r \leqslant n + 2$ Гиббса; обобщение существующих способов построения диаграмм равновесия многокомпонентных систем; разработка эксперим. метода определения концентрационного (хим.) состава фаз путем измерений масс фаз, без проведения их хим. анализа; обобщение понятий нонвариантного и моновариантного состояний термодинамич. систем; вывод и доказательство правила о соприкасающихся областях разделения; определение основных закономерностей геометрич. структуры диаграмм равновесия многокомпонентных гетерог. систем и их регулярных (неузловых) сечений. Приводятся полученные авторами результаты в отношении экстремумов и псевдоэкстремумов давления и т-ры; показано, что n-компонентная r-фазная система с псевдоэкстремумом давления и т-ры $(n - \gamma - 1)$-й кратности ведет себя в термодинамич. отношении как $(\gamma +)$-вариантная система с числом компонентов, равным $r + \gamma - 1$. На основе правила о соприкасающихся областях разделения и вытекающих из него других правил указываются общие способы качеств. построения различных типов

2-мерных сечений диаграмм равновесия гетерог. систем с любым числом компонентов. Указываются способы перехода от 2-мерных сечений диаграмм равновесия $(n-1)$-компонентных систем к 2-мерным сечениям диаграмм равновесия n-компонентных систем. В заключение приводятся теоретич. примеры 2-мерных сечений диаграмм равновесия многокомпонентных гетерог. систем (сплавов). Л. Палатник

63706. **К пониманию диаграмм состояния систем с преобладающей гетерополярной связью. Цеман** (Beitrag zum Verständnis von Zustandsdiagrammen in Systemen mit überwiegend heteropolarer Bindung. Zemann Josef), Beitr. Mineral. und Petrogr., 1958, 6, № 2, 89—95 (нем.)

Обсуждена сравнительная устойчивость возможных фаз в системах с преобладающей гетерополярной связью с точки зрения свободной энергии, определяющейся прежде всего электростатич. энергией решетки. В качестве примеров рассмотрены системы $KF—MgF_2$ и $K_2SO_4—MgSO_4$. В системе следует ожидать появления таких фаз, для которых в геометрич. смысле имеется возможность образования структуры, наиболее хорошо удовлетворяющей правилам отбора Паулинга. В этом случае электростатич. энергия максимальна. Рассчитаны постоянные Маделунга пространственной группы $P\ 4/m2/m2/m$ (гипотетич. решетка MgF_2) и для решетки K_2MgF_4 группы $I\ 4/m2/m2/m$. Д. Белащенко

63707. **Определение состава трехкомпонентных систем путем измерения одного свойства. Коган В. Б., Фридман В. М.** Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 8, 1141—1148

Предложен метод определения состава трехкомпонентных смесей по одному свойству, основанный на использовании метрич. свойств концентрационного треугольника Гиббса. При прибавлении к произвольной смеси O р-ра T_1 состав получающихся смесей непрерывно изменяется по прямой OT_1, а значение выбранного свойства изменяется от его величины в точке O до величины, отвечающей точке T_1. Если линия постоянного значения свойства изображается кривой AB, то при определенном соотношении кол-в анализируемой смеси O и «титрующей» смеси T_1 будет достигнуто выбранное значение свойства. Зная соотношение этих кол-в, можно в треугольной диаграмме построить кривую KL, обладающую тем свойством, что луч, проведенный к этой кривой из точки T_1, будет делиться кривой AB на части, отношение которых будет равно найденному отношению кол-в смесей O и T_1. Кривая KL выражает возможные составы анализируемой смеси O. Повторяя изложенное для смесей O и T_2, можно получить кривую PQ, свойства которой аналогичны свойствам кривой KL. Искомый состав смеси O определяется как точка пересечения кривых KL и PQ. При «титровании» смесями T_1 и T_2 могут быть использованы не одна и та же, а разные линии постоянного значения свойства, названные «опорными кривыми». Напр., при титровании смесью T_1 можно в качестве опорной кривой принять кривую A_1B_1, а при титровании смесью T_2 — кривую AB. При этом вместо кривой KL получится новая кривая $K'L'$. Угол пересечения указанных кривых равен углу пересечения касательных в точках O' (или O''') и O''. Отсюда следует, что для определения по предложенному методу может быть использовано любое свойство, отклоняющееся от аддитивности. Описанный метод проверен на системах ацетон — метанол — вода, октан — нонан — бутанол и вода — метанол — уксусная к-та. В первых двух системах определения производились по т-рам кипения, для чего экспериментально был определен ряд изотерм при постоянном давл. 760 *мм* рт. ст. В третьей системе определения производились по электропроводности. Найденные составы смесей хорошо согласуются с опытными. В. Коган

63708. **О методе определения состава растворов при их смешении. Черепков И. Ф.,** Научно-техн. информ. бюл. Научн. ин-т по удобр. и инсектофунгисидам, 1957, № 5-6, 46—49

Дан метод расчета кол-в 3 смешиваемых р-ров для получения 3-компонентного р-ра заданного состава по всем компонентам. Расчет ведется по ф-лам (при $A=1$): $B=[(m-a)(m'-d')-(m-d)(m'-a')]/[(m-d)(m'-b')-(m-b)(m'-d')]$; $D=[(m-a)\times(m'-b')-(m-b)(m'-a')]/[(m-b)(m'-d')-(m-d)(m'-b')]$, где A, B, D — весовые кол-ва 1-го, 2-го и 3-го р-ров, предназначенных для смешения, a, b, d, m — содержание 1-го компонента, a', b', d', m' — содержание 2-го компонента в р-рах, предназначенных для смешения, и в смеси в вес.%. Дается также графич. метод аналогичных расчетов. Е. Кремлева

63709. **Кинетика, термодинамика и процессы переноса в системе водород — бром. Кемпбелл, Фристром** (Reaction kinetics, thermodynamics, and transport in the hydrogen — bromine system. Campbell Edwin S., Fristrom Robert M.), Chem. Revs, 1958, 58, № 2, 173—234 (англ.)

Обзор. Библ. 84 назв.

63710. **Влияние температурных градиентов на системы металл — газ. Либовиц** (Effect of thermal gradients on metal — gas systems. Libowitz George G.), J. Phys. Chem., 1958, № 3, 296—298 (англ.)

Рассмотрено распределение газа, растворенного в металле, при наличии темпер. градиента и постоянном давлении. Выведено выражение для распределения растворенного газа в металле однородной плотности при линейности темпер. градиента и конц-ии газа, ниже соответствующей образованию соединения газ-металл. Качественно рассмотрено влияние образования соединения на распределение газа в металле, а также на форму изотерм давление — состав. А. Золотаревский

63711. **Исправление к статье: Брук Б. И., Николаев Г. И. «О возможности применения трития для радиографического исследования распределения водорода в титане и цирконии»,** Докл. АН СССР, 1958, 118, № 5, 854

К РЖХим, 1958, 38901.

63712. **Исследование твердых растворов трехкомпонентной системы методом микротвердости. Вигдорович В. Н., Крестовников А. Н., Мальцев М. В.,** Изв. АН СССР. Отд. техн. н., 1958, № 3, 110-113

Методом измерения микротвердости H_μ на приборе ПМТ-3 ($P=20$ *г*, время выдержки под нагрузкой 5 сек) и изучением микроструктуры исследованы сплавы двойных систем Cu — Ti, Cu — Al и тройной системы Cu—Al—Ti. Образцы деформировались обжатием на 50%, после чего отжигались (300 — 980°), затем закаливались. На кривых H_μ — состав для различных т-р отжига получены изломы, отвечающие фазовым границам при этих т-рах. На основе полученных данных установлены границы растворимости Al и Ti в Cu в двойных системах и изотермы растворимости в системе Cu—Al—Ti. Введение Ti существенно увеличивает растворимость Al в Cu, введение Al уменьшает растворимость Ti в Cu. Растворимость Al и Ti в Cu увеличивается при повышении т-ры, что дает возможность получить стареющие сплавы этой системы. Прирост H_μ при растворении Al и Ti в Cu пропорционален кон-ции примеси, причем 1 вес. % Ti оказывает большее упрочняющее действие ($\Delta H_\mu = 33$ *кГ/мм*²), чем 1 вес. % Al ($\Delta H_\mu = 12{,}4$ *кГ/мм*²). Для тройного твердого р-ра прира

ние H_μ оказалось аддитивным свойством от приращений H_μ в соответствующих двойных твердых р-рах.

Л. Витинг

63713. **Гидротермальные реакции в системе Na_2O—GeO_2.** Шоу, Коруин, Эдуардс (Hydrothermal reactions in the Na_2O—GeO_2 system. Shaw Elwood R., Corwin James F., Edwards James W.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 7, 1536—1539 (англ.)

Методами колориметрич. анализа р-ра, спектрального анализа, рентгенографии и оптич. измерений твердой фазы изучено равновесие между GeO_2 и водн. р-рами, содержащими NaOH, в течение 1—384 час. при т-рах 100—400°. Р-ция велась в автоклаве при 12 *атм*. Установлено образование соединений, которым приписаны ф-лы $Na_3HGe_7O_{16} \cdot 4H_2O$ (I) и $Na_2Ge_4O_9$ (II). Предложено объяснение образования I и II. Ф-ла I подтверждается образованием при прокаливании тетрагерманата и появлением свободной GeO_2 согласно ур-нию $2Na_3HGe_7O_{16} \cdot 4H_2O \rightleftarrows 2GeO_2 + 3Na_2Ge_4O_9 + 9H_2O$. Существование в р-ре иона $(HGe_7O_{16})^{3-}$ подтверждается данными определения pH и отвечает ур-ниям: $7H_4GeO_4 \rightleftarrows (HGe_7O_{16})^{3-} + 12H_2O + 3H^+$ и $7(H_3GeO_4)^{3-} \rightleftarrows (HGe_7O_{16})^{3-}) + 8H_2O + 4OH^-$. Л. Витинг

63714. **О структуре кристаллической решетки твердых растворов некоторых щелочно-галоидных солей.** Иванкина М. С., Изв. высш. учебн. заведений. Физика, 1958, № 1, 101—105

Определено рентгенографич. методом (с помощью измерений плотности) число атомов на элементарную ячейку в твердых р-рах систем KCl—RbCl, KCl—KBr и NaCl—NaBr. Монокристаллы сплавов готовились выращиванием из расплава по способу Киропулоса (Кубицкий А. М., Топорец А. С., Искусственные монокристаллы. Изд. АН СССР, 1935). Во всех трех системах число атомов минимально (дефектность решетки максимальна) в р-рах эквимолярного состава. Дефектность в структуре решетки твердых р-ров увеличивается с возрастанием конц-ии растворяемого в-ва в р-рителе и с уменьшением хим. устойчивости. Изменения теплоты образования показали, что наименьшее кол-во теплоты (190 *кал/моль*) поглощается при образовании эквимолярного твердого р-ра KCl—RbCl, а наибольшее (368 *кал/моль*) — при образовании твердого р-ра состава 54 мол.% NaCl и 46 мол.% NaBr. В последнем случае минимум на кривой зависимости плотности упаковки от конц-ии особенно глубок. По полученным эксперим. значениям плотностей рассчитаны мол. конц-ии (кол-во молей в единице объема) р-ров разных составов. Обнаружено, что с увеличением дефектности решетки уменьшаются мол. конц-ия (и, следовательно, силы связи), т-ра плавления, электрич. и механич. прочность исследованных твердых р-ров.

Д. Белащенко

63715. **Дефектная ионная проводимость твердых растворов некоторых щелочно-галоидных солей.** Завадовская Е. К., Изв. высш. учебн. заведений. Физика, 1958, № 1, 63—67

Измерена электропроводность σ твердых р-ров щелочно-галоидных солей систем KCl—KBr, KCl—RbCl и NaCl—NaBr при различных процентных соотношениях компонентов в области т-р 150—650° контактным методом. Монокристаллы твердых р-ров выращивались из расплава по методу Киропулоса. Из монокристаллов выкалывались образцы толщиной 2 *мм*. Для всех сплавов lg σ линейно зависит от $1/T$. В случае системы KCl—RbCl наблюдается излом прямой в интервале т-р 470—530°. Изменение состава твердых р-ров влияет на характер изменения σ в зависимости от радиуса вводимых ионов. В случае добавки аниона с бо́льшим радиусом и усиления сил связи в решетке (замещение ионов Br ионами Cl) σ уменьшается, и наоборот. Обнаружено влияние дефектности решетки указанных твердых р-ров в определенных областях составов (эквимолярные сплавы, сплав NaBr с 20% NaCl), исследованного М. С. Иванкиной (см. пред. реф.). При увеличении числа вакантных мест в решетке σ уменьшается. При длительном хранении образцов твердых р-ров состава KCl—KBr (до 2 месяцев) σ понижается; это связано, по-видимому, с изменением кол-ва вакансий в решетке. Предположено, что при наличии вакансий возможен захват свободных ионов и вследствие этого понижение σ. При нагревании образцов и их охлаждении в электрич. поле число вакансий может уменьшаться, вследствие чего σ возрастает.

Д. Белащенко

63716. **Низшие окислительные состояния галлия. II. Система Ga_2Br_4—GaBr.** Корбетт, Хершафт (The lower oxidation states of gallium. II. The Ga_2Br_4—GaBr system. Gorbett John D., Hershaft Alex), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 7, 1530—1532 (англ.)

Методами рентгенографии, термографии и хим. анализа исследована система Ga_2Br_4 (I) — GaBr (II). Установлено, что I существует в двух модификациях: α (метастабильная), т. пл. 153°, и β, т. пл. 164,5°. I и II образуют эвтектику при 152° вблизи состава, отвечающего $GaBr_{1,85}$. В соответствии с найденными границами стабильности II построена диаграмма состояния системы Ga — I. Рентгенографически установлена аналогия между I и $Ga(AlBr_4)$, на основании чего сделан вывод, что соединение I имеет структуру $Ga(GaBr_4)$. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 46341.

Л. Витинг

63717. **Электропроводность в смесях перекись водорода-вода. Часть I. Хлориды щелочных металлов.** Томас, Масс (Electrolytic conductance in hydrogen peroxide — water mixtures. Part I. The alkali chlorides. Thomas D. K., Maass O.), Canad. J. Chem., 1958, 36, № 3, 449—455 (англ.)

Методом компенсации при постоянном токе в сосуде из пирекса с оловянными электродами исследована эквивалентная электропроводность Λ хлоридов щел. металлов в смесях H_2O_2-H_2O. Характер изменения Λ в смеси H_2O_2-H_2O аналогичен изменению Λ в водн. р-рах (с увеличением конц-ии хлорида в р-ре Λ уменьшается); при равных конц-иях Λ уменьшается в ряду $Li < Na < K \approx Rb \approx Cs$, что связывается с изменением степени сольватации ионов (в конц. H_2O_2 степень сольватации растет в ряду $Li > Na > K \approx Rb \approx Cs$). Уменьшение Λ с увеличением содержания H_2O_2 в смеси объясняется увеличением вязкости η, при этом для каждого хлорида $\Lambda_0\eta = \text{const}$.

Л. Витинг

63718. **Термографическое исследование процесса дегидратации ортоборной кислоты.** Урусов В. В., Докл. АН СССР, 1957, 116, № 1, 97—100

Термографически обнаружены 1-, 2- и 3-ступенчатый пути дегидратации H_3BO_3 (I) в зависимости от примененного внешнего давления. При нагревании I под давл. 65—740 *мм* рт. ст. дегидратация ее протекает как 2-ступенчатый процесс: диссоциация I на HBO_2 (II) (3-я модификация) и водяной пар (ВП) при 101—149°; плавление II при 176° (740 *мм* рт. ст.) или частичная дегидратация II с образованием р-ра при 147—175° при давл. 600 *мм* рт. ст. и ниже. Дегидратация I под давл. 15—50 *мм* рт. ст. протекает как 3-ступенчатый процесс: диссоциация I на II и ВП при 83—96°; диссоциация II на гидратное соединение (ГС) с содержанием B_2O_3 (III) 80,4—82,2% и ВП при 112—143°; диссоциация ГС на аморфный III и ВП при 144—150° (25 *мм* рт. ст. и ниже), при 50 *мм* рт. ст.— частичное обезвоживание ГС при 154° с образованием жидкого р-ра. В обоих случаях жидкие р-ры при даль-

нейшем нагревании выкипают с образованием плава III. Под давл. 10 *мм* рт. ст. дегидратация I протекает как 1-ступенчатый процесс диссоциации I на аморфный III и ВП при 96—98°. Это свидетельствует о существовании в системе B_2O_3—H_2O еще не найденной эвтектики, образованной I и III. Обнаружение пути дегидратации I при давл. 10—25 *мм* рт. ст. представляют практич. интерес, так как позволяют миновать плавление при произ-ве III и I, применяя менее глубокий вакуум по сравнению с предлагавшимся с остаточным давл. 13—15 *мм* рт. ст. Ю. Муромский

63719. Изучение термической устойчивости тетрагидрата сульфата циркония. Комиссарова Л. Н., Плющев В. Е., Юранова Л. И., Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технол., 1958, № 1, 37—42

Исследованы процессы обезвоживания и разложения $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (I) на воздухе методами: нагревания до постоянного веса при различных т-рах, термографическим и непрерывного взвешивания. 3 молекулы воды отщепляются сразу в интервале 100—160°, одна молекула воды удерживается более прочно и при медленном нагревании удаляется постепенно; в интервале 300—340° происходит полное обезвоживание. Разложение соли с выделением SO_4 протекает в интервале 450—800°. Особая прочность связи одной молекулы воды указывает, что свойства I более правильно выражаются координационной ф-лой $[H_2ZrO(SO_4)_2] \cdot 3H_2O$. Из резюме авторов

63720. Физико-химическое изучение растворов хлористого магния при 20—200°. Дитцель (Physikalisch — chemische Studien an Magnesiumchloridlösungen zwischen 20° und 200° C. Dietzel Heinz), Bergakademie, 1958, 10, № 3, 214—215 (нем.)

Определена растворимость в системе $MgCl_2$ — H_2O. Полученные данные несколько отличаются от результатов классич. исследования Мейергоффера. Координаты точки перехода $MgCl_2 \cdot 4H_2O \rightleftarrows MgCl_2 \cdot 2H_2O$ 181°, 238 молей $MgCl_2$ на 1000 молей H_2O, координаты точки перехода $MgCl_2 \cdot 6H_2O \rightleftarrows MgCl_2 \cdot 4H_2O$ 117,2°, 166 молей $MgCl_2$ на 1000 молей H_2O. Плотность ненасыщ. р-ров $MgCl_2$ выражается ур-нием $d_t = d_s - 4{,}1 \cdot 10^{-4}(t - t_s)$, где d_s и t_s — плотность и т-ра насыщ. р-ра. Плотность инконгруэнтного р-ра в точке перехода гексагидрата в тетрагидрат составляет 1,4325. Вязкость, измеренная при 20—80°, подчиняется ур-нию Бингама $t = A\varphi - B/\varphi + C$, где t — т-ра, $\varphi = 1/\eta$ — текучесть, A, B и C — константы. А. Золотаревский

63721. Полярографическое определение начала осаждения гидроокиси олова (II) из солянокислого раствора и вычисление ее произведения растворимости. Коваленко П. Н., Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 5, 1065—1070

Полярографич. методом установлена конц-ия соляной к-ты, при которой начинается образование твердой фазы $Sn(OH)_2$ (I). Начало осаждения I зависит от начальной конц-ии его соли. С увеличением конц-ии р-ра соли олова конц-ия соляной к-ты, при которой начинается осаждение I, увеличивается. Для р-ров $SnCl_2$ различных конц-ий имеется линейная зависимость между — lgПр и pH, где Пр — произведение растворимости. В области малых конц-ий Sn в солянокислом р-ре между — lgПр и конц-ией ионов Sn^{2+} наблюдается линейная зависимость. Для разб. р-ров $c(Sn^{2+}) \cdot c^2(OH)$ = const = Па, где Па — произведение активности. При 22° найдено для I Па $= 0{,}8 \cdot 10^{-23}$. А. Золотаревский

63722. Растворимость двойного фосфата серебра и таллия. Дрэгулеску, Трибунеску (Solubilitatea fosfatului mixt de argint şi taliu. Drăgulescu C., Tribunescu P.), Bul. ştiinţ. şi tehn. Inst. politehn. Timişoara, 1956, 1, № 1, 375—379 (рум.; рез. франц., русск.)

При измерении э. д. с. насыщ. р-ров Ag_2TlPO_4 (I) и $TlNO_3$ определена активность ионов Ag^+. Растворимость I при 20° на основании полученных величин активности найдена равной $10{,}6 \cdot 10^{-5}$ *моль/л*, что в 7 раз превышает растворимость Ag_3PO_4. Р. Мочарник

63723. Исследование образования комплексных соединений между двухвалентными и одновалентными солями в растворе. Система $M(NO_3)_2$—KNO_3—H_2O (M—Sr, Zn, Hg). Аггарвал (A study on the formation of complex compounds between bivalent and univalent salts in solution. System $M(NO_3)_2$—KNO_3—H_2O(M = Sr, Zn & Hg). Aggarwal R. C.), Z. phys. Chem. (DDR), 1957, 208, № 1—2, 1—5 (англ.)

Измерено понижение т-ры замерзания смесей $Sr(NO_3)_2$ (I)-KNO_3 (II)-H_2O (III) при постоянной конц-ии c I относительная вязкость η_r и плотность d_r при 30° смесей $Zn(NO_3)_2$ — II — III и η_r, d_r при 25° и электропроводность смесей $Hg(NO_3)_2$ — II — III при постоянной c II. Кривые свойств в функции c имеют плавный ход. Отклонения от аддитивности увеличиваются с увеличением c. Полученные данные указывают на отсутствие образования определенных комплексов и на образование нестехиометрич. комплексных анионов Sr, Zn и Hg, в соответствующих системах, содержание которых возрастает с увеличением c II. Ю. Кесслер

63724. Исследование образования комплексных соединений между двухвалентными и одновалентными солями в растворе. Система нитрат бария — нитрат щелочного металла — вода. Аггарвал (A study on the formation of complex compounds between bivalent and univalent salts in solution. System: barium nitrate — alkali nitrate — water. Aggarwal R. C.), Z. phys. Chem. (DDR), 1957, 208, № 1—2, 6—11 (англ.)

Измерены понижение т-ры замерзания ΔT смесей $Ba(NO_3)_2$-MNO_3-H_2O и числа переноса n_{Ba} (M—Na, K, NH_4) и электропроводность χ при 30 и 40° (M—K, NH_4). Кривые ΔT и χ в функции c имеют плавный ход. Отклонения от аддитивности увеличиваются с ростом c. n_{Ba} уменьшаются с ростом c MNO_3. Полученные данные указывают на отсутствие образования комплексных соединений определенного состава и на присутствие только нестабильных комплексных анионов. Ю. Кесслер

63725. Изучение свойств гидроокиси индия и отделение индия от цинка. Дейчман Э. Н., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1958, № 3, 257—265

Исследована растворимость в системах $ZnSO_4$—$NaOH$—H_2O, $ZnCl_2$—$NaOH$—H_2O, $In_2(SO_4)_3$—$ZnSO_4$—$NaOH$—H_2O, $InCl_3$—$ZnCl_2$—$NaOH$—H_2O и растворимость $In(OH)_3$ в 0,1—8,0 *M* р-рах NaOH. Найдены оптимальные условия разделения гидроокисей In и Zn. Растворимость $In(OH)_3$ в конц. р-рах NaOH составляет $< 2 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*. В системах $InCl_3$—$NaOH$—H_2O и $In_2(SO_4)_3$—$NaOH$—H_2O устойчивых индатов не образуется. Сняты термографич. кривые основных солей индия и его гидроокиси. Твердые фазы, выделенные из р-ров NaOH, исследовались также рентгенографически и кристаллооптически. Осадки $In(OH)_3$, выделенные при эквимолекулярных соотношениях из 6 *M* р-ра NaOH, не различаются по составу, что делает возможным их отделение в щелочн. р-рах. А. Золотаревский

63726. Экстракция неорганических солей 2-октанолом. III. Хлориды цинка и кадмия. Активности в водной фазе. Мур, Род, Вильямс (Extraction of inorganic salts by 2-octanol. III. Zinc and cadmium

chlorides. Aqueous phase activities. Moore T. E., Rhode Norman G., Williams Robert E.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 3, 370—372 (англ.)

$ZnCl_2$ обладает при 25° в $\sim$1000 раз большей растворимостью в 2-октаноле, чем $CdCl_2$. Методом измерения э. д. с. определены коэф. активности γ обеих солей. Исследовано изменение коэф. распределения K при экстракции солей из водн. р-ров при 25° 2-октанолом. Фактор разделения $s = K_{ZnCl_2} / K_{CdCl_2}$ порядка 50—80. Найдено взаимное промотирующее влияние солей при экстракции и наличие максимума и минимума на кривых зависимости $\lg K$ от конц-ии для р-ров 0,5 *Мл* $ZnCl_2 + CaCl_2$ и 1*Мл* $CdCl_2 + CaCl_2$. Для конц-ии до 1,5 *Мл* $ZnCl_2$ увеличение K_{CdCl_2} обусловлено увеличением γ_{CdCl_2} в водн. фазе вследствие ионной гидратации $ZnCl_2$. Обсужден ход полученных кривых активностей. Часть II см. РЖХим, 1957. 22849.

А. Золотаревский

63727. **Точка затвердевания диаграммы тройной системы 1,2,3-1,2,4-1,3,5-трихлорбензолов. Янагава, Хасимото, Магаи** (Yanagawa Tetsunosuke, Hashimoto Shizunobu, Magai Kanji), Кагаку-но рёйки, Kagaku-no ryōiki, J. Japan. Chem., 1958, 12, № 1, 63—66 (японск.)

Обзор. Библ. 18 назв.

63728. **Дифференциальный термический анализ органических соединений. Перкинс, Митчелл** (Differential thermal analysis of organic compounds. Perkins Alfred T., Mitchell Howard L.), Trans. Kansas Acad. Sci., 1957, 60, № 4, 437—440 (англ.)

С помощью обычного метода дифференциального термич. анализа (ДТА) с применением Pt/Pt-Rh-термопары, зеркальных гальванометров и автоматич. записи на фотобумаге, укрепленной на вращающемся барабане, получены термограммы различных органич. соединений (сахар, крахмал, аминокислоты, белки). Приведено 35 термограмм соединений; сделана попытка объяснить обнаруженные эндо- и экзотермич. эффекты. Сделан вывод о полезности применения ДТА при исследовании органич. соединений. Л. Витинг

63729. **Растворимость *цис-* и *транс-*динитротетрамминокобальтисульфатов в смесях воды с этанолом и ацетоном. Клевер Верхок** (The solubility of *cis-* and *trans-*dinitrotetramminecobalt (III) sulfates in mixtures of water with ethanol and with acetone. Clever H. Lawrence, Verhoek Frank H.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 3, 358—359 (англ.)

Растворимость *цис-* и *транс-*динитротетрамминокобальтисульфатов в бинарных смесях вода + этанол и вода + ацетон исследована при 15 и 25°. Измерения проводились по описанной ранее (РЖХим, 1956, 35476) методике. Построены кривые зависимости $\lg s_0$ от $1/D \cdot 10^2$, где s_0 — растворимости *цис-* и *транс-*форм, скорректированные для ионной силы, равной 0, при помощи граничного закона Дебая — Гюккеля, а D — диэлектрич. проницаемость р-рителя. Вычислены значения $\Delta F^{\circ}_{298^{\circ}}$, ΔH_0 и $\Delta S_{298^{\circ}}$ для 0, 10, 20 и 30%-ных р-ров. Полученные результаты сопоставлены с опубликованными ранее для смешанного р-рителя диоксан-вода и рассмотрены с точки зрения характера взаимодействия между ионом динитротетрамминокобальта (3+) и молекулами р-рителя. С. Бык

63730. **Определение растворимости нитрофуранов в воде при помощи полярографии. Страдынь Я. П., Гиллер С. А., Лепинь Л. К.,** LatvPSR Zinātņu Akad. vēstis, Изв. АН ЛатвССР, 1958, № 1, 113—120 (рез. лат.)

Полярографич. методом определена при 18° с точностью 4% растворимость в воде 28 соединений нитрофуранового ряда. Подробно описана эксперим. часть. Рассмотрена зависимость растворимости исследованных соединений от их хим. строения.

А. Золотаревский

63731. **Растворимость ксенона в некоторых углеводородах. Клевер** (The solubility of xenon in some hydrocarbons. Clever H. Lawrence), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 3, 375—376 (англ.)

Исследована растворимость (s) Xe в бензоле, циклогексане, *н*-гексане, изооктане, *н*-додекане при 1 *атм* и 16—43° с применением методики, описанной ранее (РЖХим, 1958, 38942). Эксперим. данные по растворимости выражены в виде коэф. Оствальда и мол. долей. Для ур-ния $\lg s = a/T + b$ вычислены значения констант a и b. Вычислены энтропии растворения, оказавшиеся для Xe несколько более отрицательными, чем у других инертных газов. На графике зависимости коэф. Оствальда от поверхностного натяжения р-рителя разброс точек более заметен, чем для других инертных газов. На основании опубликованного ранее (Gjaldbaek J. Chr., Hildebrand J. H., J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 3147) ур-ния растворимости найдены значения параметра растворимости ($\delta_2 = 7{,}0$) и мол. объема ($V_2 = 108{,}4$), дающие значения растворимости с точностью до 5% для углеводородов.

С. Бык

63732 К. **Дифференциальный термический анализ. Теория и практика. Смотерс, Цзян Яо** (Differential thermal analysis: theory and practice. Smothers W. J., Chiang Yao. New York, Chem. Publ. Co., Inc., 1958, 444 pp., ill., 16 doll.) (англ.)

Подробно см. РЖХим, 1958, № 16, стр. 585.

См. также: Фазовые переходы 63523, 63984, 65093, 65097. Термохимия: 63617, 62619, 63938—63940, 64031. Термодинамика: жидкостей, газов 64686; р-ров 64690, 64067. Ур-ния состояния 63611. Равновесия 63746, 65581. Физ.-хим. анализ систем: металлич. 63510, 63513, 63577, 63580, 63590, 64294; неорганич. 63522, 63525, 63634—63636, 63987, 63988, 65093, 65095, 65153; органич. 63829, 63853, 63856, 63914, 63916, 63946; 25457Бх. Приборы и методы: 63641, 63783—63785, 64294, 64302, 64304, 64305, 64312, 65102

КИНЕТИКА. ГОРЕНИЕ. ВЗРЫВЫ. ТОПОХИМИЯ. КАТАЛИЗ

Редакторы *Х. С. Багдасарьян, А. С. Соколик, А. Б. Шехтер*

63733. **Рассмотрение уравнения Кистяковского — Вильсона с точки зрения статистической механики. Танака Томоясу, Хатакэяма Рёкай,** Буссэйрон кэнкю, 1957, 2, № 6, 906—916 (японск.)

63734. **О скорости диссоциации двухатомного газа. Ярре** (Sulla velocità di dissociazione di un gas biatomico. Jarre Gianni), Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1957, 23, № 3-4, 124—133 (итал.)

На основании теории абс. скоростей р-ций выводится и рассматривается ур-ние скорости диссоциации 2-атомного газа при сверхзвуковых скоростях его движения, напр., под действием ударной волны.

В. Щекин

63735. **Простые цепные реакции в престационарных условиях. Гудалл** (Simple chain reactions under pre-steady conditions. Goodall A. M., Miss), Trans. Faraday Soc., 1958, 54, № 2, 195—200 (англ.)

Рассмотрена кинетика простых цепных р-ций в престационарных условиях с целью определения периода индукции. Проводится сопоставление с более ранними вычислениями. Приложение развитой теории к р-циям термич. распада хлороалканов и пиролизу трихлор-

и 1,2-дихлорэтилена приводит к удовлетворительному согласию с экспериментом в смысле общей зависимости индукционного периода от давления и отношения объема реакционного сосуда к поверхности.

Е. Никитин

63736. **О реакции CH_4^+ с CH_4. Угнер, Уодсуэрт, Стивенсон** (On the reaction of CH_4^+ with CH_4. Wagner C. D., Wadsworth P. A., Stevenson D. P.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 3, 517 (англ.)

Для выяснения вопроса о строении промежуточного комплекса в ионно-молекулярной р-ции $CH_4^+ + CH_4 \rightarrow CH_5^+ + CH_3$ исследовались р-ции этого типа в смеси CH_4 и CD_4 в ионизационной камере масс-спектрометра. Показано, что отношения сечений образования вторичных ионов $CH_3D_2^+$ и CH_5^+, CD_4H^+ и CH_5^+, CD_5^+ и CH_4 равны соответственно: $\leqslant 0{,}10 \pm 0{,}05$, $0{,}91 \pm 0{,}03$, $0{,}85 \pm 0{,}03$. Если бы строение промежуточного комплекса было $(C_2H_4D_4)^+$, то отношение сечений образования ионов $CH_3D_2^+$ и CH_5^+, напр., было бы равно 6. Эксперим. отношения могут быть объяснены лишь в том случае, если принять, что промежуточный комплекс имеет строение $(CH_4 \cdot CD_4)^+$. Е. Франкевич

63737. **Кинетическое исследование сгорания циана. Ч. I. Исследование химических факторов реакции. Ч. 2. Влияние физических факторов на реакцию сгорания циана. Жам** (Étude cinétique de la combustion du cyanogène. 1-re partie. Etude des facteurs chimiques de la réaction. 2-me partie. Influence des facteurs physiques sur la réaction de combustion du cyanogène. James H.), Rev. Inst. franc. pétrole, 1957, 12, № 12, 1241—1293; 1958, 13, № 1, 83—113 (франц.; рез. англ., исп.)

1. Методом впуска исследовались границы воспламенения (кривые $T - P$) для различных составов смеси C_2N_2-воздух и получены концентрационные пределы воспламенения 750—950°. При обеднении смеси ниже 1,5-кратного избытка C_2N_2 воспламенение происходит с очень длинными задержками ($\tau > 1$ час), причем наблюдается зависимость $\tau \sim \exp\,(66\,000/T) \times P^{-0{,}7}$. На основании регистраций давления перед воспламенением автор делает вывод о существенном различии пламен с короткими и длинными задержками в отношении непрерывного и скачкообразного перехода медленной р-ции во взрыв при повышении давления. Воспламенение с длинными задержками рассматривается, как воспламенение CO, накопленного в процессе медленного окисления C_2N_2, играющего роль ингибитора для окисления CO.

2. В качестве физ. факторов исследовалось влияние инертных разбавителей, диаметра сосуда и состояния его стенок на воспламенение циано-воздушных смесей. При разбавлении He, N_2 и Ar для границ воспламенения получены параллельные прямые в координатах ($\lg P - 1/T$). Давление воспламенения уменьшается в указанном порядке разбавителей по мере уменьшения теплопроводности смеси λ_r так, что $P^{(n-1)} \approx \lambda_r$. В сосудах с диам. 20 и 30 *мм* пределы воспламенения находятся в отношении: $P_{30}/P_{20} = d_{30}/d_{20} = 0{,}66$. Покрытие стенок сосуда порошком Al, не изменяя наклона прямых ($\lg P - 1/T$), снижает P и резко сокращает длинные задержки в области смесей, близких к стехиометрии, действуя как гетерог. промотор воспламенения. А. Соколик

63738. **Ингибирование перекисью водорода второго взрывного предела реакции водорода с кислородом. Форст, Жигер** (Inhibition by hydrogen peroxide of the second explosion limit of the hydrogen — oxygen reaction. Forst W., Giguere Paul A.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 3, 340—343 (англ.)

Смеси O_2-H_2-H_2O_2-Ar при различном соотношении компонентов (общее давл. 65 *мм* рт. ст.) медленно откачивались из пирексового реакционного сосуда (447°), промытого дымящей H_2SO_4 и затем обработанного парами H_2O_2 до получения воспроизводимых результатов. Потенциометрически регистрировалось давление P_i, при котором наступал взрыв. При времени t откачки < 25 сек. P_i не зависит от t; опыты проводились при $t \approx 20$ сек. Отношение P_i/P_2, где P_2 — взрывное давление для смеси, не содержащей H_2O_2, при тех же условиях пропорционально $[H_2O_2]$. По мнению авторов, ингибирующее действие H_2O_2 обусловлено р-циями: $H_2O_2 + H \rightarrow H_2O + OH$ и $H_2O_2 + OH \rightarrow H_2O + HO_2$. Г. Королев

63739. **Реакция присоединения хлора к трехфтористому фосфору. Вильсон** (The addition reaction of phosphorus trifluoride with chlorine. Wilson J. Norton), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 6, 1338 (англ.)

Р-ция $PF_3 + Cl_2 \rightarrow PF_3Cl_2$ (1) при 0° в пирексовом реакционном сосуде (РС) протекает практически нацело и ее скорость W следует ур-нию $d[PF_3Cl_2]/dt = kS[PF_3][Cl_2]/V(1 - ap)$, где p — полное давление, S/V — отношение поверхности РС к объему, k и a — константы, не меняющиеся по ходу превращения; a падает от опыта к опыту (от 0,013 до 0,010—0,000 $см^{-1}$) и не претерпевает систематич. изменений при увеличении S/V от 0,90 до 5,75 $см^{-1}$; величина k (6—11,5 $см^4/моль\ сек$) зависит от способа обработки стенок РС. Покрытие стенок KCl мало влияет на W, в то время как покрытие AgCl увеличивает W почти в 2 раза и сильно ухудшает воспроизводимость. При увеличении т-ры от 0° до 25° W уменьшается в 2 раза. Покрытие стенок РС парафином при 25° уменьшает W в 10 раз; р-ция в этих условиях катализируется светом; по мнению автора, при р-ции (1), кроме гетерог., протекает также и гомог. р-ция с отрицательным температурным коэф., W которой в отсутствие света значительно меньше, чем W гетерог. р-ции. В жидкой фазе р-ция (1) протекает со значительно большей W, чем в газовой. Жидкий продукт р-ции быстро реагирует со стеклом, образуя белый рыхлый налет.

Г. Королев

63740. **Образование ацетилена при неполном горении метана в кислороде. Иевлева З. В., Теснер П. А.**, Докл. АН СССР, 1957, 115, № 3, 537—540

Проведены опыты с открытым и разделенным пламенем в горелке типа бунзеновской при различных соотношениях CH_4 и O_2 в исходной смеси, а также с добавкой C_3H_8 к CH_4. Анализ продуков горения смеси CH_4-O_2 в разделенном пламени горелки показывает, что большая часть CH_4 и O_2 реагирует на расстоянии 3—3,5 *мм* по вертикальной оси пламени. Ширина зоны р-ции $\sim 0{,}1$ *мм*. В начале кислородной зоны с наибольшей скоростью образуются CO и H_2O, образование C_2H_2 достигает заметной скорости в конце кислородной зоны и, заканчиваясь в непосредственной близости по выходе из нее, сопровождается возрастанием скорости образования H_2. Кривая распределения т-ры вдоль вертикальной оси пламени показывает, что в кислородной зоне т-ра быстро растет, а затем остается почти постоянной ($\sim$1850°). Л. Вартанян

63741. **Место атаки углеводорода кислородом при горении. I. Источник окиси углерода. Каллис, Харди, Тернер** (The point of oxygen attack in the combustion of hydrocarbons. I. The origin of carbon monoxide. Cullis C. F. Hardy F. R. F., Turner D. W.), Proc. Roy. Soc., 1958, A244, № 1239, 573—588 (англ.)

Описан синтез 2-метилпентанов (I, II, III, IV, V), меченных C^{14} в положении 1, 2, 3, 4 или 5. I—V окислялись при 242 и 380° в статич. системе в присутствии малых кол-в O_2 (отношение углеводород (V):O_2 равно 2 : 1); когда манометрич. скорость окисления

падала до нуля, продукты р-ции, не конденсирующиеся при т-ре жидкого N_2 (CO, H_2 и CH_4), откачивались через дополнительный реакционный сосуд (325°), заполненный CuO; CO (но не CH_2) при этом окислялось до CO_2; CO_2 затем поглощали в абсорбере, заполненном литийфенилом, и измеряли уд. активность (a) полученного жидкофазного образца при помощи счетчика спец. конструкции. Уд. активность (a_H) исходного V определялась после сжигания V в избытке O_2 до CO_2. Получены следующие величины для отношения $6a_{CO}/a_H$: I 0,9; 0,8; II 0,9; 0,8, III 2,0; 1,6, IV 1,0; 1,4, V 0,4; 0,9 (первая цифра — для 242°, вторая для 380°). По мнению авторов, величины $6a_{CO}/a_H$ для всех V, кроме II, пропорциональны вероятностям атаки атомов C^{14} каждого V молекулами O_2 (или радикалами, выступающими в роли окислителя), т. е. вероятностям атаки атомов C в положении 1, 3, 4 и 5 в 2-метилпентане. Для II $6a_{CO}/a_H$ не пропорционально вероятности атаки атома C^{14} O_2 вследствие аномального поведения *трет*-алкилперекисных радикалов (образующихся в результате атаки C^{14} в II молекулами O_2), которые в отличие от первичных и вторичных распадаются до CO_2 не через альдегиды, а через кетоны, являющиеся значительно более стабильными, чем альдегиды. Г. Королев

63742. **Химические эффекты давления. Часть 4. Роль вязкости в бимолекулярных реакциях при высоких давлениях. Хейман** (The chemical effects of pressure. Part 4. The role of viscosity in bimolecular reactions at high pressures. Hamann S. D.), Trans. Faraday Soc., 1958, 54, № 4, 507—511 (англ.)

Методом, описанным ранее (РЖХим, 1958, 31774), при 25° изучена щел. (S_N2) этерификация $RO^- + C_2H_5Br \rightarrow ROC_2H_5 + Br^-$ (1) (где R — CH_3, *изо*-C_3H_7, C_6H_5, α-$C_{10}H_7$, эвгенил) при давлениях (*P*) 1—40 000 *атм* в CH_3OH, *изо*-C_3H_7OH, в эвгеноле и в смеси *изо*-C_3H_7OH + эвгенол. Константа скорости (*k*) р-ции (1) во всех р-рителях, кроме CH_3OH, сильно возрастая с увеличением *P*, проходит через максимум (10 000—30 000 *атм*), в то время как в CH_3OH *k* возрастает монотонно. Вязкость (η) всех р-рителей, кроме CH_3OH, при увеличении *P*, от 1 до 40 000 *атм* возрастает от 10^{-2} до 10^{22} *пуаз*, а η в случае CH_3OH — от 0,005 до 4,6 *пуаз*. По мнению автора, торможение р-ции (1) при $\eta > 10^7$ *пуаз* обусловлено тем, что при таких η она протекает в диффузионной области. Ускорение же при $\eta < 10^7$ *пуаз* объясняется положительным влиянием *P* на образование активированного комплекса и на диссоциацию ионных пар при р-ции (1). Часть 3 см. РЖХим, 1957, 22471. Г. Королев

63743. **Кинетика и механизм окисления перманганатом. Ладбери, Каллис** (Kinetics and mechanisms of oxidation by permanganate. Ladbury J. W., Cullis C. F.), Chem. Revs, 1958, 58, № 2, 403—438 (англ.)

Обзор. Библ. 146 назв.

63744. **Исследование кинетики и механизма окисления пропана под давлением. Бадриан А. С., Фурман М. С.**, Тр. Гос. н.-и. проектн. ин-та азотн. пром-сти, 1957, вып. 7, 79—100

Увеличение давления (5—15 *атм*) при окислении пропана при 325—375° и времени контакта 2—24 сек. способствует увеличению выхода спиртов. С применением метода меченых атомов найдено, что CH_3OH в процессе окисления пропана переходит главным образом в CO_2, минуя стадию образования CO, что CO образуется из альдегидов и что CH_3CHO частично переходит в CH_2O и CH_3OH. Полученные результаты обсуждаются с точки зрения механизма, предложенного ранее (РЖХим, 1956, 74396). З. Майзус

63745. **Кинетика самоокисления полухлористой меди в кислых водных растворах хлористого калия. Чалтыкян О. А., Чтян Г. С.**, Гитакан ашхатутюннер. Еревани амалсаран, Научн. тр. Ереванск. ун-та, 1957, 60, 125—133 (рез. арм.)

Самоокисление CuCl изучалось кондуктометрически в р-рах HCl и KCl. Скорость *W* расхода CuCl выражается ур-нием $W = k[\mathrm{CuCl}]P$, где *P* — парц. давление O_2 в системе. Предполагается, что окислению подвергается не свободный Cu^+, а комплексы $CuCl_3^{2-}$ и $HCuCl_2$ (последний медленнее). Л. Обухова

63746. **Кинетика реакции окисления йодида перекисью водорода в присутствии соединений железа (III). Яцимирский К. Б., Карачева Г. А.**, Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 2, 352—359

Для определения константы нестойкости *K* комплекса Fe^{3+} с этилендиаминотетрауксусной к-той (I) исследована кинетика окисления KJ перекисью водорода, катализированного Fe(3+), в р-ре HCl. Р-ция 1-го порядка относительно KJ, H_2O_2 и Fe^{3+}. Скорость р-ции $KJ + H_2O_2$ в присутствии I и Fe^{3+} сравнивалась со скоростью той же р-ции в отсутствие комплексообразователя при разных конц-иях Fe^{3+} в системе. Этим методом определена равновесная конц-ия не связанных в комплексе ионов железа. При 20° и нулевой ионной силе $K = 27{,}8$. Л. Обухова

63747. **Кинетика изомеризации прекальциферол ⇄ ⇄ кальциферол. Легран, Матьё** (Étude cinétique de l'isomérisation précalciférol ⇄ calciférol. Legrand Maurice, Mathieu Jean), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 26, 2502—2504 (франц.)

Определены константы скорости р-ций изомеризации кальциферол (I) → прекальциферол (II) и обратной р-ции при 40—70°. Энергии (*ккал/моль*) и энтропии (энтр. ед.) активации равны для р-ции I → II $\Delta E = 25{,}0$ и $\Delta S = -1{,}0$, для II → I $\Delta E = 19{,}6$ и $\Delta S = -3{,}4$. В. Пикаева

63748. **К механизму образования карбоната гуанидина из циангуанидина, бикарбоната аммония и аммиака в водном растворе. Мощанская Н. И., Казарновский С. Н.**, Тр. Горьковск. политехн. ин-та, 1957, 13, № 5, 28—31

Изучена кинетика превращения циангуанидина (I) в бикарбонат гуанидина (II) при обработке I в автоклаве бикарбонатом NH_4 (III), водой и NH_3 при 100—150°. При 140—150° за 4 часа выход II составляет 40% от теории, причем конц-ия его продолжает расти. В продуктах р-ции обнаружен бигуанид, который, по мнению авторов, является промежуточным продуктом р-ции. Показано, что мочевина в ходе р-ции получается без участия I за счет р-ции NH_3 с CO_2. Д. Кнорре

63749. **Катализ разложения кислоты Каро. Болл, Эдуардс** (The catalysis of the decomposition of Caro's acid. Ball Donald L., Edwards John O.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 3, 343—345 (англ.)

Небольшие кол-ва Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Ru^{2+}, Ir^{3+}, V^{5+}, Mo^{6+} и W^{6+} катализируют р-цию разложения водн. р-ра к-ты Каро H_2SO_5 в фосфатном буфере. В присутствии Co^{2+} р-ция следует 2-му порядку по H_2SO_5, в остальных случаях — 1-му порядку. Влияние Co^{2+} и Mo^{6+} в ~ 10 раз больше других катализаторов. Катализ Mo^{6+} следует порядку 1/2 по Mo^{6+} и имеет индукционный период. Авторы считают, что в механизме катализа участвует только мономер $HMoO_4^-$. А. Ревзин

63750. **Влияние ионов цинка и водорода на катализ перекиси водорода хроматом калия. Рубинштейн Б. Е.**, Ж. физ. химии, 1958, 32, № 2, 224—231 (рез. англ.)

Газометрическим методом при 25 и 35° изучена кинетика каталитич. разложения водн. р-ров H_2O_2

хроматом калия (1,67 · 10^{-3} *M*) при одновременном совместном присутствии в р-ре $ZnSO_4$ (8,34 · 10^{-4} — —1,67 · 10^{-2} *M*) и H_2SO_4 (1,10^{-4} — 5 · 10^{-3} н.). Измерялись также изменения pH смеси во времени. $ZnSO_4$ не является катализатором разложения H_2O_2, но в нейтр. и слабокислых р-рах он активирует каталитич. действие K_2CrO_4. В этих р-рах при постоянных конц-иях H^+ и K_2CrO_4 и при постоянной т-ре скорость v каталитич. разложения H_2O_2 зависит от конц-ии $ZnSO_4$ f_1 в соответствии с ранее предложенным ур-нием $v = \alpha f_1^{\beta}$ (РЖХим, 1957, 63128), где α и β — постоянные, не зависящие от f_1. Энергия активации этой р-ции зависит от f_1 в соответствии с ур-нием $E = 1{,}63$—$2{,}86 \lg f_1$. Активирующее действие $ZnSO_4$ уменьшается с возрастанием конц-ии ионов H^+ и при $[H^+] > 0{,}001$ н. величина v в присутствии $ZnSO_4$ снижается. Катализ разложения H_2O_2 хроматом калия при одновременном действии $ZnSO_4$ и ионов H^+ в нейтр. и слабокислых р-рах является идеально обратимым и характеризуется кинетич. ур-нием $v = k[H_2O_2]f_1^{0,5}f_2^{0,5}$, где f_2 — конц-ия хромата. Автор предполагает, что катализ разложения H_2O_2 хроматом в присутствии Zn^{2+} сопровождается образованием промежуточного соединения $ZnCrO_4 \cdot 2H_2O_2$. Н. Хомутов

63751. О скорости реакции $2Al + AlCl_3 \rightarrow AlCl$. **Хиршвальд, Кнакке** (Über die Geschwindigkeit der Reaktion $2Al + AlCl_3 — 3AlCl$. Hirschwald W., Knacke O.), Z. Erzbergbau und Metallhüttenwesen, 1958, 11, № 3, 99—104 (нем.)

Рассчитаны равновесные кривые для р-ции жидкого Al с газообразными $AlCl_3$ и AlCl в интервале 400—1500° и давл. 10^{-4} — 760 *мм* рт. ст. Кинетика р-ции $2Al + AlCl_3 \rightarrow 3AlCl$ изучалась при 670—830° и 0,007—0,7 *мм* рт. ст. по убыли расплавленного Al, находящегося в нижней нагреваемой части запаянной кварцевой трубки; в верхней части трубки, окруженной водяной рубашкой, помещался $AlCl_3$. Испаряющийся $AlCl_3$ реагирует с Al, а образующийся AlCl, устойчивый только при высоких т-рах, разлагается посредине трубки на Al и $AlCl_3$. С ростом давления до ~ 0,03 *мм* рт. ст. скорость р-ции увеличивается, а затем начинает падать. Наблюдается необычно высокая для эндотермич. р-ции доля прореагировавших молекул $AlCl_3$ при их столкновении с поверхностью Al. Общая зависимость скороси р-ции i (молей AlCl на 1 *см*^{2} *сек*) от давления и т-ры выражается ур-нием $i = 2{,}2 \cdot 10^8 \exp(-23\,500/RT)n$, где n — число молекул $AlCl_3$ в 1 *см*^{3}; ур-ние для т-р > 1000° не имеет смысла. В процессе очистки Al при продувании паров $AlCl_3$ через расплавленный Al при 1200° и 1 *атм* можно достигнуть производительности 150 *т* Al на 1 *м*^{2} в 1 день. Показано, что р-цию можно применить для разделения Al и Si. А. Ревзин

63752. Исследование каталитического действия йодистой меди на окисление оксалат-иона персульфат-ионом. Чалтыкян О. А., Мамян А. Н., Мовсесян Р. В., Гитакан ашхатутюннер. Еревани амалсаран, Научн. тр. Ереванск. ун-т, 1957, 60, 135—142 (рез. арм.)

Изучена кинетика р-ции персульфата K с оксалатом Na при исходной конц-ии обоих р-ров 0,008 *M* и 50°. Экспериментально подтверждено предположение об ингибирующем действии O_2. Показано, что Cu_2J_2 является катализатором р-ции. Установлено, что механизм р-ции $K_2S_2O_8$ с Na_2CrO_4 при каталитич. действии Cu_2J_2 остается цепным. В. Пикаева

63753. Кинетика катализированной сульфатом марганца реакции между шестивалентным хромом и оксалатом. Чакраварти, Гхош (Kinetics of the reaction between hexavalent chromium and oxalate, catalysed by manganous sulphare. Chakravarty Dhirendra Nath, Ghosh Satyeshwar), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 11, 841—845 (англ.)

При 25—40° определена энергия активации *E* р-ции окисления оксалатов $K_2Cr_2O_7$ в присутствии $MnSO_4$ и без $MnSO_4$. Для катализированной р-ции $E = 19\,890$, для некатализированной р-ции $E = 11\,995$ *кал/моль*. Л. Обухова

63754. Изучение механизма реакции Эдера. II. О свойствах активной щавелевой кислоты в реакционных системах марганец (3+ и 7+) — оксалат. Сакураба, Икэя (Studies on the mechanism of Eder's reaction. II. On the properties of the active oxalic acid in manganese (III and VII) — oxalate reaction systems. Sakuraba Shukichi, Ikeya Syozo), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 7, 748—752 (англ.)

Спектрофотометрически изучено разложение (Р) $K_3[Mn(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ (I), синтезированного по ранее описанному методу (Cartledge G. H., Ericks W. P., J. Amer. Chem. Soc., 1936, 58, 2061, 2065) при 8—10° в кислых р-рах (pH 2,8), и р-ция $KMnO_4 + Na_2C_2O_4$ (1) при 20° и pH 3,2. В случае Р I цвет р-ра по ходу превращения менялся от желтого до бесцветного, а в случае р-ции (1) — от фиолетового через желтый до бесцветного. При Р I Mn(3+) восстанавливается до Mn(2+); при этом образуется H_2O_2 в большом кол-ве. При р-ции (1) образуется сначала I, который по мере накопления распадается с образованием Mn(2+). Поскольку в р-рах, в которых превращение I → Mn(2+) прошло нацело в отсутствие O_2 (в атмосфере CO_2 или N_2), после того как они некоторое время соприкасались с воздухом, вновь обнаруживался I и H_2O_2 и поскольку те р-ры, в которых присутствовал I, обладали каталитич. активностью по отношению к р-ции Эдера ($2HgCl_2 + C_2O_4^{2-} = Hg_2Cl_2 + 2Cl^- + 2CO_2$), авторы делают вывод, что наряду с Mn(2+) при распаде I образуется активная щавелевая к-та (II) (Weiss J., Disc. Faraday Soc., 1947, 188), которая при взаимодействии с растворенным O_2 дает I и H_2O_2 и имеет достаточно долгое время жизни. Ингибирующее действие O_2 на Р I, по мнению авторов, обусловлено р-цией $II + O_2 \rightarrow I$. По свойствам II, образующаяся при р-циях в системах Mn(3+ или 7+) + оксалат, не отличается от II, образующейся при УФ-облучении р-ров MnC_2O_4. Сообщение 1 см. РЖХим, 1958, 53032. Г. Королев

63755. Кислотный гидролиз (гидратирование) иона трихлорамминплатината (2+). Эллеман, Рейшус, Мартин (The acid hydrolysis (aquation) of the trichloroammineplatinate (II) ion. Elleman Thomas S., Reishus John W., Martin Don S., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 3, 536—541 (англ.)

Кинетика кислотного гидролиза $[Pt(NH_3)Cl_3]^-$ в водн. р-ре изучалась спектрофотометрически и потенциометрически при 0—35°. Скорость гидролиза не зависит от pH при pH < 4,5. Для р-ции $I + H_2O \rightleftarrows [Pt(NH_3)Cl_2(H_2O)]$ (II) + Cl^- при 25° $k_1 = 3{,}6 \cdot 10^{-5}$ сек.$^{-1}$, $k_{-1} = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$ *л/моль сек*, $\Delta H_1^{\neq} = 18{,}9$, $\Delta H_{-1}^{\neq} = 16{,}8$ *ккал/моль*. II является к-той с pK ~ 7. Для соответствующей р-ции замены Cl на H_2O в II найдено $k_2 = 1 \cdot 10^{-5}$, $k_{-2} = 0{,}2$ при 25° (минус в индексе соответствует обратной р-ции). Скорость замещения Cl на H_2O близка к скорости замещения Cl на другие группы в Pt комплексах. А. Ревзин

63756. Электронный парамагнитный резонанс в системе $R_3Al — TiCl_4$. Шилов А. Е., Бубнов Н. Н., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1958, № 3, 381

Обнаружено наличие электронного резонансного поглощения при комнатной т-ре в системе Al(*изо*-$C_4H_9)_3 — TiCl_4$, в системах $Al(C_2H_5)_3 — TiCl_4$ и $Al(C_2H_5)_3 — TiCl_3$ — при т-ре жидкого азота. Реагенты по отдельности, в частности $TiCl_3$ в октане, в усло-

ных опыта резонансного поглощения не обнаруживают. А. Арест-Якубович

63757. **Исследование механизма радикальных реакций. V. Распад перекиси 4-нитробензоила в толуоле. Милютинская Р. И., Богдасарьян Х. С., Копытовский Ю.,** Ж. физ. химии, 1958, **32**, № 2, 428—432 (рез. англ.)

Определены выходы CO_2, n-$NO_2C_6H_4COOH$, а также дейтерный состав n-$NO_2C_6H_4COOH$, образующихся при распаде перекиси n-динитробензоила в р-рах $C_6H_5CH_3$, частично дейтерированного или в ядре, или в группе CH_3, в отсутствие воздуха при 100° (конц-ия перекиси 0,16 *M*). При содержании в ядре $C_6H_5CH_3$ 39,4 ат.% D или в группе CH_3 12,03; 8,74; 5,90 и 5,30 ат.% D образующаяся n-$NO_2C_6H_4COOH$ содержит в группе COOH соответственно 25; 6,9; 4,1; 3,3; 2,7% D. Сделан вывод, что n-$NO_2C_6H_4COOH$ образуется в результате р-ций: $NO_2C_6H_4COO\cdot + CH_3C_6H_5 \rightarrow NO_2C_6H_4COOH + \cdot CH_2C_6H_5$ (1) и n-$NO_2C_6H_4\cdot + CH_3C_6H_5 \rightarrow n$-$NO_2C_6H_4\dot{C}_6H_5CH_3$, n-$NO_2C_6H_4\dot{C}_6H_5CH_3 + n$-$NO_2C_6H_4COO\cdot \rightarrow n$-$NO_2C_6H_4COOH + n$-$NO_2C_6H_4C_6H_4CH_3$. В указанных выше условиях доля n-$NO_2C_6H_4COOH$, образующейся по р-ции (1), равна 0,365. Вычислены величина изотопного эффекта р-ции (1) $k_H/k_D = 1,92$ (k_H и k_D — константы скорости отрыва H и D по р-ции (1)), а также отношение $k_H/k_1 = 5,2\cdot10^{-2}$ *л/моль сек* (k_1 — константа скорости р-ции n-$NO_2C_6H_4COO\cdot \rightarrow n$-$NO_2\dot{C}_6H_4 + CO_2$). Часть IV см. РЖХим, 1958, 20680. Р. Милютинская

63758. **Исследование окислительно-восстановительных реакций органических соединений при помощи дейтерия. Миклухин Г. П., Рекашева А. Ф.,** Пробл. кинетики и катализа, 1957, 9, 117—123. Дискус., 134—142

Обсуждаются вопросы механизма окислительно-восстановительных органич. р-ций. Низкие изотопные эффекты, полученные для р-ций Канниццаро, Лейкарта, а также р-ции восстановления трифенилкарбинола метиловым спиртом и муравьиной к-той объясняются внутримолекулярным переносом водорода в образующихся промежуточных соединениях или шестичленных переходных комплексах. А. Шилов

63759. **Реакционная способность метилметакрилата относительно бензоатных радикалов. Бевингтон** (The reactivity of methyl methacrylate towards the benzoyloxy radical. Bevington J. C.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 7, 997—1002 (англ.)

При полимеризации метилметакрилата в массе и в р-рах C_6H_6 при 60°, инициированной перекисью бензоила, меченной C^{14} в ядре или в карбоксильных группах, определялась общая скорость процесса и радиоактивность образующихся полимеров до и после гидролиза. Из полученных данных вычислено отношение констант р-ции $C_6H_5COO\cdot \rightarrow CO_2 + C_6H5$ (1) и $C_6H_5COO\cdot + M \rightarrow C_6H_5COOM$ (2), общая скорость инициирования и скорость инициирования радикалом $C_6H_5COO\cdot$ $k_1 : k_2 = 3,3$ *моль/л*; доля инициирования радикалом $C_6H_5COO\cdot$ при конц-иях мономера 1,56; 2,84; 3,94 и 8,96 *M* соответственно равна 0,34; 0,41; 0,52 и 0,71. Сделан вывод, что суммарная эффективность инициирования радикалами $C_6H_5\cdot$ и $C_6H_5COO\cdot$ равна единице. Р. Милютинская

63760. **Определение скорости окисления ненасыщенных соединений солями хромовой кислоты в различных условиях. Бонь** (Визначення швидкості окислення ненасичених сполук солями хромової кислоти в різних умовах. Бонь М. Д.), Наук. зап. Криворізьк. держ. пед. ін-т, 1957, вип. 2, 83-106 (укр.)

Йодометрическим методом при 16—20° определялась скорость окисления аконитовой, меконовой, сорбиновой, цитраконовой, итаконовой, малеиновой и фумаровой к-т, а также аллилового, пропилового и изопропилового спиртов. С наибольшей скоростью окисляется меконовая к-та, затем аллиловый спирт; все остальные к-ты окисляются с приблизительно равной скоростью. Малеиновая к-та окисляется лучше фумаровой. Как следует из сравнения данных по окислению цитраконовой и итаконовой к-т, хромовая к-та действует не по месту двойной связи, а на группы CH или CH_2. В нейтр. и щел. среде окисление совсем не происходит. Л. Вартанян

63761. **Скорость разложения толилтриметилсилана бромом. Такэта, Кумада, Тарама** (Taketa Akira, Kumada Makoto, Tarama Kimio), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 7, 1003—1005 (японск.)

Изучена скорость разложения фенил- и *о-*, *п-* и *м*-триметилсиланов бромом. Р-ция линейна по отношению к конц-ии силана и 2-го порядка по конц-ии Br.

Chem. Abstrs, 1958, 52, № 8, 5943. T. Katsurai

63762. **Механизм метанолиза трифенилметилхлорида в бензольном растворе. Суэйн, Пег** (Mechanism of methanolysis of triphenylmethyl chloride in benzene solution. Swain C. Gardner, Pegues Elizabeth E.) **J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 4,** 812—819 (англ.)

Кинетика метанолиза 0,1 *M* трифенилметилхлорида (I) в р-ре C_6H_6 при 25° и конц-ии CH_3OH (II) $5\cdot10^{-7}$ — $5\cdot10^{-2}$ *M* изучалась в присутствии третичных аминов (пиридин, 2,6-лутидин, триэтиламин и трибензиламин), связывающих выделяющийся HCl, с помощью II, меченного тритием в метильной группе. Третичные амины замедляют р-цию в очень небольшой степени. При конц-ии II $< 10^{-3}$ *M* р-ция следует 2-му порядку с константой скорости $7,5\cdot10^{-5}$ *л/моль·сек*; при более высоких конц-иях порядок р-ции увеличивается до 3-го. Изотопный эффект $k_{CH_3OH}/k_{CH_3OD} > 2$ при 0,05 *M* и ~ 1 при 10^{-3} *M* II. Авторы считают, что ниже 10^{-3} *M* II механизм р-ции состоит в обратимой ионизации I с помощью молекул C_6H_6 с последующей р-цией I с II, лимитирующей скорость всей р-ции. Выше 10^{-3} *M* молекулы II начинают участвовать в ионизации I. Авторы считают, что в работах Поккера и др. (РЖХим, 1957, 63381) при изучении этой р-ции допущены эксперим. ошибки, а предложенный механизм р-ции неверен. А. Ревзин

63763. **Энергии активации гидролиза эфиров и амидов с одновременным обменом карбонильного кислорода. Бендер, Джинджер, Юник** (Activation energies of the hydrolysis of esters and amides involving carbonyl oxygen exchange. Bender Myron L., Ginger Roger D., Unik John P.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 5, 1044—1048 (англ.)

Изучена кинетика одновременного гидролиза и обмена карбонильного O бензамида (I) и O этилбензоата (II) с H_2O с помощью I и II, обогащенных O^{18}, при разных т-рах. С повышением т-ры относительная скорость гидролиза уменьшается. Кинетич. данные подтверждают механизм, по которому в обеих р-циях самой медленной стадией является образование промежуточного комплекса (ПК) одинакового тетраэдрич. строения $RC(OH)_2$. Для I и II энергия активации *E* (*ккал/моль*) гидролиза 14,8 и 12,9, обмена O 17,5 и 14,9, разность *E* разложения ПК по пути гидролиза и обмена —3,2 и —2,1; lg отношения предэкспонентов последних р-ций 2,82 и —0,74 соответственно. Доля участия ПК по двум р-циям является функцией т-ры вследствие малой величины других факторов, учитывающих точную зависимость констант скоростей гидролиза $k_г$ и обмена k_0 от т-ры. Изученные р-ции являются примером того, что кажущаяся *E* сложных многостепенных р-ций может не зависеть от т-ры. Отношение $k_г$ k_0 для кислого и щел. гидролиза II со-

ставляет ~ 2, в то время как k изменяется в $\sim 10^4$ раза, что указывает на одинаковый ПК в обоих случаях. А. Ревзин

63764. **Кинетика реакций фенилизоцианата со спиртами в различных растворителях. Эфраим, Вудуорд, Мосробян** (Kinetic studies of the reaction of phenyl isocyanate with alcohols in various solvents. Ephraim S., Woodward A. E., Mesrobian R. B.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 6, 1326—1327. Discuss., 1327—1328 (англ.)

Кинетика р-ций C_6H_5NCO (I) со спиртами изучена путем определений I по ходу р-ции по методике, описанной ранее (Stagg H. E., Analyst, 1946, 71, 557). Бимолекулярная константа скорости k р-ций I с CH_3OH при 20° уменьшается от $71 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ *л/моль мин* в следующем ряду р-рителей (Р): C_6H_6, $C_6H_5CH_3$ (II) > $C_6H_5NO_2$ (III) > ди-*н*-бутилэфир > > *н* бутилацетат (IV) > метилэтилкетон (V) > диоксан (VI) > CH_3CN (VII). *K* по ходу превращения отклоняется от бимолекулярной, причем отклонение в сторону увеличения порядка падает в той же последовательности, в которой уменьшается способность Р к образованию водородных связей: II > III > VII > > V > IV > VI. Для начальнй стадии превращения lg k линейно падает с увеличением $(D-1)/)2D+1)$, где D — диэлектрич. постоянная Р, для всех Р, кроме III и VI. Изучена кинетика р-ций I с C_4H_9OH (в II и V), *изо*-C_3H_7OH (в II), метилцеллосольвом (в II) и этиленгликолем (в VI и VII). В II скорость р-ции I с C_4H_9OH на 15% меньше, чем с CH_3OH, в то время как в V обе скорости совпадают. При переходе к *изо*-C_3H_7OH скорость р-ции в II падает еще сильнее, повидимому, из-за увеличения стерич. затруднений. Предложен механизм взаимодействия I со спиртами, включающий р-ции I со следующими спирт. комплексами: 1) димер спирта (VIII), 2) комплекс спирт-уретан (IX), 3) комплекс спирт-Р (X). С увеличением способности Р к образованию водородных связей механизм, в котором доминирующую роль играют р-ции I + VIII и I + IX, меняется на механизм I + IX и I + X. Г. Королев

63765. **Исследование пламен пыле-воздушных смесей. Кеше-Кришер, Цер** (Untersuchungen an Staub/Luft-Flammen. Kaesche-Krischer B., Zehr J.), Z. phys. Chem. (BRD), 1958, 14, № 5—6, 384—387 (нем.)

Горение заранее перемешанных смесей ликоподия с воздухом исследовалось в конусе пламени горелки. Устойчивое пламя с четкой зоной р-ции возможно только в обогащенных смесях с содержанием ликоподия 180—500 *мг/л* при стехиомерии 130 *мг/л*. Т-ра пламени, измеренная термопарой, при конц-ии ликоподия 180 *мг/л* 1500°, при 500 *мг/л* 800°. Скорость горения при конц-иях 200—400 *мг/л* постоянна и равна 25 *см/сек*, при 400—500 *мг/л* снижается до 16 *см/сек*, а в смесях, обогащенных O_2 ($N_2 : O_2 = 7:3$), равна 35 *см/сек*. А. Соколик

63766. **Расчет эффективных показателей ракетных топлив. Ямадзаки, Ивама** (Yamazaki Kiroku, Iwama Akira), Коге кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 2, 127—132 (японск.)

63767. **Относительно метода Дотрича для измерения скорости детонации. Ито** (Ito Takeshi), Когё каяку кёкайси, J. Industr. Explos. Soc., Japan, 1957, 18, № 4, 323—324 (японск.; рез. англ.)

Для получения более резкой и четкой отметки места встречи детонационных волн автор предлагает взрывать ВВ (в виде шнура) не на свинцовой, как обычно, а на железной пластинке, покрытой алюминиевой пудрой. А. Борисов

63768. **Эрозийное горение коллоидных порохов. Таверньe, Буассон** (Combustion érosive des poudres colloïdales. Tavernier P., Boisson J.), Chimie et industrie, 1957, 78, № 5, 487—493 (франц.; рез. англ., исп.)

Предложена теоретич. модель эрозийного горения коллоидных порохов, основанная на рассмотрении пограничного турбулентного слоя около горящей поверхности. Показано, что в этом случае можно применять теорию, предложенную для горения при высоких давлениях (Corner J. Theory of the interior ballistics of guns. New York, John Wiley and Sons., Inc., 1950). А. Борисов

63769. **Изучение ударных волн, возникающих от мощных взрывчатых веществ. Хикита, Асаба, Йонэда** (Study of shock waves from high explosives. Hikita Tsutomu, Asaba Tetsuro, Yoneda Kuniaki), 6th Sympos. (Internat). Combustion. New York, Reinhold Publ. Corp.; London, Chapman and Hall, 1957, 379—387 (англ.)

Фотографически исследовалось распространение ударных волн (УВ), образующихся вокруг детонирующего заряда ВВ в различных газах. Скорости УВ, вычисленные в предположении постоянства давления и материальной скорости на контактном разрыве между газом, сжатым УВ, и продуктами детонации, в которых движется волна разрежения, близки к измеренным. Темная зона между головой детонационной волны и ярким свечением газа в УВ уменьшалась с увеличением плотности газа, уменьшением его уд. теплоемкости, а также с увеличением скорости детонации и уменьшением времени р-ции ВВ. У в-в, дающих твердые продукты детонации, темная зона больше, чем у в-в только с газовыми продуктами. Авторы считают, что темная зона соответствует зоне формирования ударной волны в газе, причем твердые частицы, проникая в эту область, могут дробить фронт волны и тем самым увеличивать время его образования. Образование темной зоны при передаче детонации от более чувствительного ВВ к менее чувствительному авторы объясняют разрушением детонационной волны с возникновением ее снова через некоторое время. Авторы считают, что при распространении УВ в гранулированном ВВ микроволны, образующиеся в воздушных промежутках, способны инициировать разложение ВВ. А. Борисов

63770. **Основные принципы горения углерода и факторы, интенсифицирующие горение твердых топлив. Хитрин** (Fundamental principles of carbon combustion and factors intensifying the burning of solid fuels. Khitrin L. N.), 6th Sympos. (Internat.) Combustion. New York, Reinhold Publ. Corp.; London, Shapman and Hall, 1957, 565—573 (англ.) Обзор. Библ. 43 назв. А. Б.

63771. **Решение проблем гетерогенного горения методом усреднения уравнений. Цуханова** (Solving problems of heterogeneous combustion by the method of averaging equations. Tsukhanova O. A.), 6th Sympos. (Internat.) Combustion. New Yor, Reinhold Publ. Corp.; London, Chapman and Hall, 1957, 573—577 (англ.)

Рассматривается горение угольной трубки, внутри которой с постоянной скоростью движется поток окисляющего газа; кислород реагирует на стенках трубки и дает только CO_2. Вместо распределения местных конц-ий, автор определяет распределение по длине трубки конц-ий, усредненных по радиусу; ур-ние диффузии в частных производных сводится тогда к ур-нию в обычных производных. Указывается, что константы, входящие в решение, можно найти методом аналогии. А. Борисов

63772. **Горение твердых топлив в неподвижных слоях. Кондзуми** (The combustion of solie fuels in fixed beds. Koizumi Mutsuo), 6th Sympos. (Internat.) Combustion. New York, Reinhold Publ. Corp.; London, Chapman and Hall, 1957, 577—583 (англ.)

Предполагая, что при горении неподвижных угольных частиц в потоке воздуха имеется пограничный слой, в котором образующаяся непосредственно на горячей поверхности частиц CO окисляется до CO_2, автор теоретически находит зависимость скорости горения от длины горящей зоны. Сделана также попытка определить условия, при которых прекращается горение углей с большим содержанием золы в бедном кислородом воздухе (эффект невыгорания). Экспериментально найденная зона горения беззольных углей в слое оказалась порядка двух диаметров частиц; слой золы около горящих частиц удлиняет зону горения и уменьшает скорость горения. Эффект невыгорания объясняется тем, что слой золы вокруг частиц достигает крит. размеров, при которых невозможно стационарное горение. Кол-во невыгоревшего топлива увеличивается с уменьшением O_2 в воздухе и с повышением зольности угля. Получено качеств. согласие теоретич. ф-л с опытом. Н. Борисов

63773. **Изучение горения и газификации распыленного угля в модельном циклонном генераторе. Яги, Куния** (Studies on combustion and gasification of pulverized coal in a model cyclone generator. Yagi Sakae, Kunii Daizo), 6th Sympos. (Internat.) Combustion. New York, Reinhold Publ. Corp.; London, Chapman and Hall, 1957, 584—590 (англ.)

Описана действующая модель циклонного генератора с хорошим выходом газа на единицу веса угля. Даются ф-лы для оценки параметров газогенераторов такого типа индустриальных размеров. Исследованы факторы, влияющие на процент газифицированного угля в случае просто горения и в случае газификации воздухом и кислородом. А. Борисов

63774. **Распространение пламени в смесях распыленного угля с воздухом. Хаттори** (Flame propagation in pulverized coal-air mixtures. Hattori Hisao), 6th Sympos. (Internat.) Combustion. New York, Reinhold Publ. Corp.; London, Chapman and Hall, 1957, 590—595 (англ.)

Измерялась скорость ламинарного пламени в смеси угля с воздухом, выбрасываемой из горелки, в центре которой находится инициирующее газовое пламя. Исследована зависимость скорости пламени от скорости газа, образующего поджигающий факел, от скорости движения распыленного угля, от соотношений конц-ий угля и воздуха и от размера частиц угля. Полученные значения скорости пламени равны 0,2—0,5 *м/сек*. А. Борисов

63775. **Изучение пламен распыленного угля. Гхош, Басу, Рой** (Studies of pulverized coal flames. Ghosh B., Basu D., Roy N. K.), 6th Sympos. (Internat.) Combustion. New York, Reinhold Publ. Corp.; London, Chapman and Hall, 1957, 595—602 (англ.)

Пламенное горение взвесей угля в газовом окислителе исследовалось в горелках с нагревателем и без него. Получены зависимости между скоростью взвеси в устье горелки, при которой пламя на горелке еще стационарно, и размером частиц, соотношением конц-ий топлива и кислорода, т-рой нагревателя. Определены пределы стационарного распространения пламени по конц-ии топлива и окислителя и по диаметру горелки для поджигания на открытом воздухе и в нагревателе. Изменение скорости смеси в устье горелки от 40 до 150 *см/сек* не сказывалось на стабильности пламени при постоянных конц-иях топлива и кислорода и т-ре нагревателя. Установившееся пламя значительно улучшает условия поджигания смеси в горелке. Характеристики проскока и сдувания пламени в угольных смесях аналогичны характеристикам пламен других размельченных в-в, однако внутреннего конуса в угольном пламени не обнаружено. Авторы отмечают значительную роль излучения в процессе распространения пламени в угольных взвесях. А. Борисов

63776. **Инициирование взрывчатых веществ. Юханссон, Персон, Сельберг** (Ignition of explosives. Johansson C. H., Persson A., Selberg H. L.), 6th Sympos. (Internat.) Combustion. New York, Reinhold Publ. Corp.; London, Chapman and Hall, 1957, 606—608 (англ.)

В машине быстрого сжатия проводилось поджигание нитроглицерина, порошкообразного ТЭН и других горючих в-в. Все ВВ очень чувствительны к удару и быстрому сжатию, если воздушные включения, имеющиеся в них, содержат малые частички или капельки ВВ, тонкие перегородки, сильные неровности или горючее в-во в виде пара. Чувствительность измельченного ВВ увеличивается со степенью измельчения. Высокая чувствительность нитроглицерина (даже если газовые включения имеют совершенно гладкие стенки и не содержат паров горючего в-ва) объясняется разбрызгиванием нитроглицерина в момент удара и поджиганием мелких капель. А. Борисов

63777. **Горение и взрыв кристаллов. Бауден, Эванс, Йоффе** (The combustion and explosion of crystals. Bowden F. P., Evans B. L., Yoffe A. D.), 6th Sympos. (Internat.) Combustion. New York, Reinhold Publ. Corp.; London, Chapman and Hall, 1957, 609—612 (англ.)

Фотографически исследовалось поджигание кристаллов AgN_3, $Hg(CNO)_2$, $C_6H_3N_3O_9Pb$, TlN_3, циануртриазида и тринитротриазидобензола. Медленное разложение кристаллов и быстрое горение монокристаллов с дефектами сопровождалось раскалыванием кристалла и разбрасыванием осколков. Кристаллы, свободные от дефектов, горят однородно. Скорость горения, определявшаяся по фотографиям, увеличивается с увеличением диаметра кристалла. Поведение кристаллов, плавящихся перед взрывом (AgN_3), отлично от поведения в-в, остающихся перед взрывом твердыми. Делается попытка связать чувствительность ВВ со структурой кристалла. Авторы указывают, что для азидов металлов 1-й группы чувствительность возрастает с ионизационным потенциалом металла. А. Борисов

63778. **Влияние слабых оболочек на детонационные волны в твердых взрывчатых веществах. Деффе, Букар** (The effect of slight confinement on the detonation waves in solid explosives. Deffet L., Boucart J.), 6th Sympos. (Internat.) Combustion. New York, Reinhold Publ. Corp.; London, Chapman and Hall, 1957, 642—648 (англ.)

Влияние оболочек из прессованного NaCl на детонационные волны в промышленных ВВ аналогично влиянию толстых прочных оболочек. Увеличение скорости детонации зарядов диам. 26 *мм* с оболочкой 5 *мм* по сравнению с зарядами без оболочки равно 170—980 *м/сек*. Увеличение скорости, вычисленное по теории сопла, в этом случае хорошо согласуется с опытом. Авторы указывают, что оболочка из NaCl делает ВВ безопасными при взрывах в шахтах. А. Борисов

63779. **Последетонационное давление и изучение термических свойств взрывов мощных взрывчатых веществ в замкнутой камере. Филлер** (Post-detonation pressure and thermal studies of solid high explosives in a closed chamber. Filler William S.), 6th Sympos. (Internat.) Combustion. New. York, Rein-

hold Publ. Corp.; London, Chapman and Hall, 1957, 648—656. Discuss., 656—657 (англ.)

Измерения статич. последетонационных давлений (СПД) в камере, заполненной инертным газом (воздух, азот аргон), и времени прохождения волн давления по длине камеры показали, что СПД сооответствует давлению идеального газа, которому при постоянном объеме сообщена теплота взрыва. Теплоты взрыва, вычисленные из измеренных СПД, согласуются с измеренными и вычисленными другими способами. Указывается, что при этом методе измерения теплоты взрыва можно использовать довольно большие навески ВВ. А. Борисов

63780. Математический метод предсказания эффектов эрозийного горения в ракетных двигателях с твердым топливом. Ленуар, Робийар (A mathematical method to predict the effects of erosive burning in solid-propellant rockets. Lenoir J. M., Robillard G.), 6th Sympos. (Internat.) Combustion. New York, Reinhold Publ. Corp.; London, Chapman and Hall, 1957, 663—667 (англ.)

Авторы предлагают физ. модель расчета скорости горения пороха в турбореактивном двигателе с учетом компоненты, связанной с эрозийным горением. Полученная ф-ла содержит 2 параметра, которые определяются экспериментально снятием кривых давление — время в головной и конечной частях камеры двигателя. Приведенный авторами закон измерения скорости горения предсказывает «пороговый» эффект, когда эрозийное горение на передней части порохового зерна не наблюдается. А. Борисов

63781. Горение циркония в кислороде. Дойл, Конуэй, Гроссе (The combustion of zirconium in oxygen. Doyle W. L., Conway J. B., Grosse A. V.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1958, **6**, № 2, 138—144 (англ.)

При горении Zr в O_2 ($p = 1$ *ат*) развивается т-ра 4930° K. Это максим. т-ра, достигнутая при горении металлов в O_2 при атмосферном давлении. Приведены термодинамич. данные, имеющиеся в литературе, по которым дана оценка т-ры горения. Л. Резницкий

63782. Окисление хрома в воздухе и кислороде. Архаров В. И., Конев В. Н., Трахтенберг И. Ш., Шумилина С. В., Физ. металлов и металловедение, 1957, **5**, № 1, 190—191

Исследовано окисление Cr в воздухе и O_2 при 700, 880 и 1000°. Весовым методом изучена кинетика процесса окалинообразования, рентгенографич. методом — фазовый состав и текстура в слоях образующейся окалины и микроструктура слоев. Найдено, что при окислении Cr в O_2 окалина состоит из одной фазы — ромбоэдрич. Cr_2O_3 (I). При окислении на воздухе на рентгенограммах слабо окисленных образцов «блестящего» Cr, кроме линий Cr и I, обнаружен дополнительный диатропный максимум ($d = 1{,}37$ А), по мнению авторов, полученный от слоя, расположенного между Cr и наружным слоем I и представляющего собой гексагон. Cr_2N. Реакционная диффузия при окислении Cr на воздухе, по мнению авторов, осуществляется диффузией атомов N и O через образующиеся слои внутрь к металлу, причем фронт р-ции азота с Cr опережает фронт р-ции O_2 с Cr. Скорость окалинообразования на Cr в воздухе меньше, чем в O_2, при давл. 160 *мм* рт. ст. Л. Березкина

63783. Дифференциальный термический анализ и кинетика реакции. Киссингер (Reaction kinetics in differential thermal analysis. Kissinger Homer E.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 11, 1702—1706 (англ.)

При изучении р-ций разложения можно использовать метод дифференциального термич. анализа для получения данных по кинетике (определение порядка хим. р-ции). Предложенный ранее метод (РЖХим, 1958, 49549) распространен на случай исследования р-ций любого порядка с целью определения порядка р-ции по положению пика на дифференциальной термограмме. Полученные аналитич. методом на основании термограмм кривые зависимости скорости р-ции от т-ры (при постоянной скорости нагревания) для кальцита, магнезита, брусита, коалинита и галлуазита позволяют судить о влиянии порядка р-ции на ее скорость. С. Рубинчик

63784. О разложении нитрата аммония. Термическое разложение чистого нитрата. Гиошон, Жакке (Sur la décomposition du nitrate d'ammonium. Décomposition thermique du nitrate pur. Guiochon Georges, Jacqué Léon), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 6, 771—775 (франц.)

Термогравиметрическим методом при постоянных т-рах в интервале 180—280° и величинах навесок 0,05—6,0 *г* исследовано разложение NH_4NO_3. При учете потерь на испарение найдено, что скорость р-ции подчиняется ур-нию 1-го порядка; константа скорости $k = k_0 \exp(-E/RT) = 10^{11,5} \exp(-36500/RT)$, кажущаяся энергия активации $E = 36{,}50 \pm 1{,}80$ *ккал/моль*. В. Вассерберг

63785. О разложении нитрата аммония. Влияние солей хрома. Гиошон, Жакке (Sur la décomposition du nitrate d'ammonium. Influence des sels de chrome. Guiochon Georges, Jacqué Léon), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 2, 163—166 (франц.)

Термографич. методом исследована скорость разложения v навесок чистого NH_4NO_3 (I) и I, содержащего 0,033—5,5% Cr (в виде Cr_2O_3), $K_2Cr_2O_7$ или $Cr(NO_3)_3$ (II). Для образцов I, содержащих примеси Cr, после некоторого периода индукции начинается резкое и весьма значительное (в 4—150 раз) увеличение начальной скорости термич. разложения I, и прекращающееся вплоть до разложения I. Это действие примесей сказывается только при т-рах, близких к т. пл. I. При 165° значения v умеренные и почти постоянные. При введении II заметные увеличения наблюдаются только в самом начале процесса; по мере прохождения р-ции v уменьшается. При 160° v почти постоянна. С ростом % Cr v, как правило, возрастает. В связи с сильным влиянием малых кол-в Cr на термич. устойчивость I изучено воздействие Ni—Cr-сталей на разложение I. Показано, что Ni—Cr-стали типа 18—8, употребляемые в производстве I, в обычных условиях мало подвержены коррозии и поэтому почти не влияют на термич. устойчивость I. В. Вассерберг

63786. Химические реакции в зонах, граничащих с поверхностью твердых веществ II. Морфологический анализ осадков в системе раствор нитрата свинца — раствор едкого натра. Кольшюттер, Хирзе (Morphologische. Analyse der Bodenkörper im System Bleinitratlösung/Natronlauge. Chemische Reaktionen in Grenzflächenzonen fester Stoffe. II. Kohlschütter H. W., Hierse W.), Kolloid-Z., 1957, **152**, № 2, 126—133 (нем.)

Электронно-микроскопическим методом исследованы осадки, образующиеся при добавлении одного к другому 0,1 н. р-ров NaOH (I) и $Pb(NO_3)_2$ (II). Потенциометрич. титрование р-ра I р-ром II показало, что структура осадка изменяется при увеличении отношения OH : Pb (K) в системе р-р — осадок. При K 0,4—0,8 образуются хорошо ограненные кристаллы, имеющие форму толстых гексагон. пластинок. С увеличением K, приводящим к увеличению степени основности образующейся основной соли, наблюдается тенденция к образованию очень тонких гексагон. пластинок с предпочтительным направлением роста кристаллов по осям a и b гексагон. решетки. Показано, что в условиях осаждения основной соли при постепенном

повышающемся *K* на поверхности первично образующихся кристаллов протекает р-ция типа твердое в-во I р-р твердое в-во II. Электронно-микроскопич. данные, по мнению авторов, указывают на переход структуры кристаллов осадка от ионной решетки к слоистым решеткам с увеличением степени основности основной соли. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 24241
М. Сахаров

63787. **Реакции металлов с водой. VI. Кинетика реакций стронция и бария с водяным паром. Свек, Стэйли** (Metal — water reactions. VI. Kinetics of the reactions of water vapor with strontium and barium. Svec Harry J. Staley H. Gene), J. Electrochem. Soc., 1958, **105**, № 3, 121—125 (англ.)

По методу, описанному ранее (РЖХим, 1958, 3882, 24479), исследованы р-ции Sr и Ba с водяным паром при 40—66° и 17,5—92,5 *мм* рт. ст. Для Sr имеет место р-ция $Sr + 2H_2O = Sr(OH)_2 + H_2$ (1). Продукты р-ции идентифицированы химически, а также рентгеновским и масс-спектроскопич. методами. Энергия активации не зависит от давления паров воды и равна $-5,2 \pm 0,2$ *ккал/моль*. Для Ba при давлении водяного пара < 44 *мм* рт. ст. имеет место р-ция типа (1), при давл. > 44 *мм* рт. ст. образуется моногидрат $Ba + 3H_2O = Ba(OH)_2 \cdot H_2O + H_2$. Энергия активации зависит от давления паров воды. На Ca, Sr и Ba при т-ре $> 100°$ образуются в атмосфере водяного пара защитные пленки, настолько прочные, что 5-часовое выдерживание металлов в атмосфере водяного пара не приводит к увеличению кол-ва H_2, выделенного в начальной стадии р-ции. В защитной пленке на Ca в интервале 400—500° обнаружены Ca, $Ca(OH)_2$, CaO, CaH_2. В интервале 100—250° образцы Ca сохраняют свой металлич. блеск. Sr и Ba образуют защитную пленку при 175—375 и 100—400° соответственно. Сообщение V см. РЖХим, 1958, 42619 Л. Резницкий

63788. **Изучение реакций газ — твердое тело. II. Причины термической неустойчивости. Каннон, Денби** (Studies on gas-solid reactions. II Causes of thermal instability. Cannon K. J. Denbigh K. G.), Chem. Engng Sci., 1957, 6, № 4—5, 155—159 (англ.; рез. франц.)

Рассмотрены 2 различных типа термич. неустойчивости, возможные при проведении р-ций газов с твердыми телами. 1-й тип неустойчивости может быть связан с S образной формой кривой зависимости теплового эффекта р-ции от т-ры р-ции. 2-й тип неустойчивости вызывается образованием слоя твердого продукта р-ции, препятствующего отводу тепла, выделяющегося при р-ции. Чем выше т-ра, тем быстрее растет толщина слоя продуктов р-ции. Поэтому незначительные начальные различия в толщине образующегося слоя продуктов на разных участках поверхности твердого тела очень быстро усиливаются, вызывая резкое повышение т-ры. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 3883.
Б. Сумм

63789. **К вопросу о диффузии ртути в селен. Кулиев А. А., Наследов Д. Н.,** Ж. техн. физ. 1958, **28**, № 2, 259—261

Коэффициент диффузии (*D*) Hg в Se определен абсорбционным методом (РЖХим, 1955, 11351) с использованием Hg^{203}. Значения *D* (10^{13} *см²/сек*) при 25, 40, 70 и 100° равны соответственно 9,0; 54,1; 78,6 и 93,2. Энергия активации диффузии Hg в Se равна $1,2 \cdot 10^3$ *ккал/моль*. Авторы указывают, что полученные результаты являются точными лишь в отношении порядка величин, так как диффузия в условиях опытов осложнялась протеканием хим. р-ции между Hg и Se.
М. Сахаров

63790. **Реакционная способность окислов железа. Роос** (La réactivité des oxydes de fer. Roos André), Chimie et industrie, 1957, **78**, № 3, 206—213 (франц.; рез. англ., исп.)

Обзорно-теоретическая статья, посвященная механизму восстановления окислов железа водородом и окисью углерода. По мнению автора, зерна аустенита, образующиеся при восстановлении окисью углерода, могут играть роль катализаторов, вызывая диссоциацию молекул CO, что облегчает их диффузию сквозь поверхностную пленку и образование радикалов. Автор считает возможным, что в доменных печах процесс восстановления облегчается, если магнетит предварительно был окислен до Fe_2O_3, тогда как в электропечах (при восстановлении твердым углем) для облегчения процесса руду желательно перед загрузкой восстановить. Библ. 8 назв. В. Вассерберг

63791. **Гетерогенный катализ. Будар, Парравано** (Heterogeneous catalysis. Boudart Michel Jean, Parravano Giuseppe), Industr. and Engng Chem., 1958, **50**, № 3, Part 2, 486—488 (англ.) Обзор. Библ. 33 назв.

63792. **О влиянии внешнего электрического поля на адсорбционную способность полупроводника. Волькенштейн Ф. Ф., Сандомирский В. Б.,** Докл. АН СССР, 1958, **118**, № 5, 980—982

63793. **Катализатор как лиофильный коллоид. Ямагути** (Katalysator als ein lophiles Kolloid. Yamaguchi Sh.), Kolloid-Z., 1958, **157**, № 1, 59 (нем.)

Авторы указывают, что результаты проведенного ими электронографич. исследования Pt-Al_2O_3-катализатора платформинга ($Pt \sim 10$ вес. %) позволяют рассматривать катализатор как лиофильный коллоид.
М. Сахаров

63794. **Электронографическое исследование Ni-Cu-катализатора. Ямагути, Такэути** (Untersuchung eines Ni-Cu-Katalysators durch Elektronenbeugung. Yamaguchi S., Takeuchi T.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1958, **294**, № 3-4, 254—256 (нем.)

Электронографическим методом с использованием электронов с длиной волны 0,02—0,05 A установлено, что зерна (диам. $\sim 0,5$ μ) Ni-Cu- катализатора (K), приготовленного выпариванием р-ра нитратов Ni и Cu с последующим прокаливанием их и восстановлением полученных окислов водородом при 200° и содержащего Ni 60 ат. %, представляют собой смешанные кристаллы Ni и Cu различного состава. Обнаруженное отклонение дифракционных колец K от концентричности по отношению к дифракционным кольцам Au, по мнению авторов, свидетельствует о ферромагнитном состоянии K.
М. Сахаров

63795. **Электронографическое исследование сложных катализаторов. Ямагути** (Combined catalysts as revealed by electron diffraction. Yamaguchi S.), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 5, 1114—1115 (англ.)

Электронографическим методом с применением различных длин волн (0,02—0,05 A) исследовано 3 системы: $ZnCr_2O_4$—ZnO (I), Cu—NiO (II), Al_2O_3—Pt (III). На поверхности частиц катализатора I присутствует только $ZnCr_2O_4$, а ZnO, выполняющая функцию промотора, содержится внутри частиц. В случае II промотор (NiO) в основном находится на поверхности частиц катализатора. III представляет собой однородную механич. смесь компонентов. В. Фролов

63796. **Свободные радикалы при гетерогенном разложении бутана. Флеминг, Кригер** (Free radicals from the heterogeneous decomposition of butane. Fleming Syndey W., Krieger K. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 15, 4003—4007 (англ.)

Предложен радиохим. метод обнаружения и идентификации радикалов, образующихся при гетерогенно-каталитич. р-циях. При низких давлениях ($\sim 10^{-3}$ *мм* рт. ст.) образующиеся на катализаторе радикалы достигают стенок реактора, предварительно покрытых

слоем радиойода, и реагируют с последним, давая йодалкилы. Радиоактивные йодалкилы подвергаются фракционированной разгонке с определением степени радиоактивности фракций. Метод опробован при разложении *н*-бутана на трех катализаторах: W- и Pt-проволоке и окиси алюминия. В случае Pt радикалы не обнаружены. В случае остальных катализаторов обнаружены радикалы различной степени сложности от метила до *втор*-бутила. Тип образующихся радикалов и их кол-во зависят от природы катализатора и от его т-ры (305—1490°). В. Фролов

63797. **Масс-спектрометрическое исследование механизма возникновения и исчезновения свободных радикалов метила на поверхности металлов. Ле-Гофф П., Летор М.,** Ж. физ. химии, 1958, **32**, № 3, 481—497

Обзор. Библ. 16 назв.

63798. **Диффузионный пограничный слой в диффузоре. Шестопалов В. П.,** Ж. физ. химии, 1958, **32**, № 3, 585—591 (рез. англ.)

Показано, что ур-ния конвективной диффузии для диффузора могут быть решены в замкнутой форме, если выбраны спец. граничные условия для конц-ий на поверхности р-ции. Установлены ф-лы для диффузионного потока и толщина диффузионного пограничного слоя в диффузоре. Резюме автора

63799. **Исследование кислотно-основных свойств каталитической поверхности дифференциальным изотопным методом. Крылов О. В., Фокина Е. А.,** Пробл. кинетики и катализа, 1957, 9, 304—313

Кислотно-основные свойства поверхности BeO (I), MgO (II), CaO (III), алюмосиликата (IV) и силикагеля (V) изучены дифференциально-изотопным методом (Кейер Н. П., Рогинский С. З., Докл. АН СССР, 1949, **57**, 157) с использованием в качестве адсорбтива (А) *n*-крезола для I, II, III, фенола для I и II и анилина для IV и V. Адсорбция А проводилась двумя порциями, одна из которых содержала молекулы, меченные C^{14}. Обнаруженное приблизительное постоянство изотопного состава фракций А, десорбированных с одного адсорбента при постепенном повышении т-ры, указывает, по мнению авторов, на однородность поверхности изученных адсорбентов по кислотно-основным свойствам. Повышение т-ры адсорбции не приводит к изменению прочности связи адсорбированных молекул с адсорбентом. М. Сахаров

63800. **Механизм хемосорбции. Этилен и этан на никеле. Селвуд** (The mechanism of chemisorption: ethylene and ethane on nickel. **Selwood P. W.**), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 13, 3346—3351 (англ.)

С помощью чувствительного метода (РЖХим, 1957, 11278) автору удалось измерить изменения намагниченности σ различных Ni-катализаторов при адсорбции C_2H_4 и C_2H_6. Сравнение изотерм $\sigma - V$ (V — объем адсорбированного газа), полученных для C_2H_4, с соответствующими изотермами для H_2 показывает, что при адсорбции каждой молекулы C_2H_4 при комнатной т-ре *d*-зона Ni приобретает немногим более двух электронов при условии, что адсорбция каждого атома H сопровождается переходом в *d*-зону одного электрона. Адсорбция C_2H_4 при 100° сопровождается диссоциацией молекул. На образцах Ni/SiO_2 в последнем случае при адсорбции одной молекулы C_2H_4 в *d*-зону Ni переходит 6 электронов. Переход 6 электронов наблюдается также при адсорбции молекулы C_2H_6 при комнатной т-ре. C_2H_6 не хемосорбируется на поверхности Ni, уже покрытой водородом. При комнатной т-ре и атмосферном давлении 55,5% C_2H_4 адсорбируется физически. Адсорбция H_2 происходит как на чистой поверхности Ni, так и на поверхности, частично покрытой адсорбированным C_2H_4; в этом случае процесс сопровождается гидрированием C_2H_4. Адсорбционные измерения показывают, что число центров, адсорбирующих H_2, в 3—4 раза превышает число центров, способных адсорбировать C_2H_4. В. Фролов

63801. **Исследование роли плоских цепей в синтезе углеводородов из CO и H_2. Головина О. А., Рогинский С. З., Сахаров М. М., Эйдус Я. Т., Докукина Е. С.** Пробл. кинетики и катализа, 1957, 9, 76—83. Дискусс., 91—94

Проведен синтез углеводородов (У) из CO и H_2 на Co-ThO_2-катализаторе при 195° с добавлением к исходному газу синтеза малых кол-в C_2H_5OH (I), CH_3CHO (II) и $HCOOCH_3$ (III), меченных C^{14}. При добавлении меченого III установлен линейный рост молярной радиоактивности (МР) У с увеличением длины их молекул, в опытах с добавлением меченых I (РЖХим, 1958, 3897) и II — постоянство МР У выше C_6. II в условиях синтеза У подвергается интенсивному восстановлению в I. Постоянство МР У в опытах с I и II свидетельствует, по мнению авторов, об участии I в инициировании роста молекул У. На основании радиометрич. данных сделан вывод, что III участвует в р-циях роста молекул У, предварительно распадаясь по двум направлениям с образованием CO и CO_2. См. также РЖХим, 1958, 3898 М. Сахаров

63802. **Возникновение цепной реакции в объеме при окислении изопропилового спирта над серебряным катализатором. Нейман М. Б., Попов Е. И.** (Amorçage d'une réaction en chaîne dans un récipient par un catalyseur en argent lors de l'oxydation de l'alcool isopropylique. **Neiman Moïse, Popov Eugène**), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 15, 1234—1236 (франц.)

С помощью кинетич. изотопного метода (с применением $CH_3C^{14}OCH_3$) при 206—217° исследована р-ция, протекающая в объеме за катализатором при окислении изопропилового спирта (I) кислородом воздуха в динамич. условиях на Ag-катализаторе, находящемся при т-ре 510—540°. Найдено, что уд. активность ацетона (II) в объеме за катализатором не зависит от времени, а уд. активность спирта возрастает с ростом времени контакта. Авторы считают, что в пространстве за катализатором II не образуется и протекает обратная р-ция гидрирования II в I за счет свободного водорода. Авторы предполагают, что изученная р-ция цепная и что она инициируется радикалами, образующимися на поверхности катализатора. В. Вассерберг

63803. **Применение эманационного метода к исследованию катализаторов. Топохимическое разложение карбонатов и гидроокисей магния и цинка. Жаброва Г. М., Синицина М. Д., Рогинский С. З.,** Докл. АН СССР, 1957, **117**, № 2, 255—258

Эманационным методом изучены топохим. процессы термич. разложения карбонатов и гидроокисей Mg и Zn. В качестве элемента, генерирующего эманацию, применен Ra^{226}, вводившийся в исходные в-ва вместе с Ba, являвшимся носителем, путем соосаждения их гидроокисей или карбонатов из азотнокислых р-ров. Для $Mg(OH)_2$ (I) и $MgCO_3$ (II) коэф. эманирования K и уд. поверхность S симбатно растут с увеличением степени разложения. Линейная зависимость между K и S, обнаружения у I и II, показывает, что увеличение K при разложении I и II в основном обусловлено увеличением S и что Ra и Ba в ходе приготовления исходных в-в образуют с II и, возможно, с I твердые р-ры. С увеличением степени разложения $Zn(OH)_2$ (III) и $ZnCO_3$ (IV) рост S сопровождается уменьшением K. Антибатность между K и S при разложения III и IV указывает, по мнению авторов, на сорбционный тип захвата ими Ra. Высказано предположение, что возможной причиной уменьшения K у

III и IV с увеличением степени разложения является диффузия Ra в глубь твердой фазы. М. Сахаров

63804. **Обмен между углеводородами и дейтерием на палладиевом катализаторе. Бэруэлл, Шим, Роулинсон** (The exchange between hydrocarbons and deuterium on palladium catalysts. Burwell Robert L., Jr, Shim Benjamin K. C., Rowlinson H. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 19, 5142—5148 (англ.)

На Pd, нанесенном на γ-Al_2O_3, и на пленках Pd, полученных испарением в вакууме, изучен обмен между D_2 и 12 различными алканами и циклоалканами. Для Pd на носителе и для пленок Pd получены одинаковые результаты. Сравнение с обменом на Ni катализаторах (РЖХим, 1956, 32039; 1957, 37215) показывает, что Pd-катализаторы дают приблизительно такое же распределение дейтерия в обменивающихся углеводородах при $\sim 150°$, как и Ni-катализаторы. При т-рах $< 100°$ Pd на γ-Al_2O_3 дает большее кол-во многократно обменявшихся молекул, чем Ni. При 110—150° 3-метилгексан наряду с обменом претерпевает рацемизацию. Кривые начального распределения дейтерия в обменявшихся при 60—80° образцах циклопентана и циклогексана претерпевают заметный разрыв в точке, соответствующей половинному обмену атомов H в молекуле. В случае циклогептана этот разрыв менее отчетлив, для циклооктана он не наблюдается. По мнению авторов, эти результаты согласуются с предположением, что при двухточечной адсорбции углеводорода связи соседних углеродных атомов с поверхностью катализатора лежат в одной плоскости.

63805. **Возможность ускоренных каталитических реакций. Лоу** (Possibility of enhanced catalytic reactions. Low Manfred J. D.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 4, 979 (англ.)

На основании результатов опытов, обнаруживших увеличение скорости хемосорбции под действием слабого безэлектродного газового разряда (РЖХим, 1958, 53006), авторы высказывают предположение, что слабое возбуждение молекул газообразных реагентов может привести к увеличению скорости гетерогенно-каталитич. р-ции. В. Фролов

63806. **Разложение муравьиной кислоты на сплавах палладия с золотом. Или, Луэтич** (The formic acid decompesition on palladium-gold alloys. Eley D. D., Luetic P., Miss), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 11, 1483—1487 (англ.)

Изучено разложение паров муравьиной к-ты при постоянном давлении ($6 \cdot 10^{-4}$ *мм* рт. ст.) на очищенных бомбардировкой атомами H проволочках, приготовленных из различных сплавов Pd-Au. При переходе от сплавов с большим содержанием Pd к сплавам, содержащим < 60 ат. % Pd, энергии активации р-ции увеличиваются на 4 *ккал/моль*. Аналогичный эффект, но для сплавов, содержащих < 40 ат. % Pd, наблюдался ранее в случае конверсии параводорода (Couper, Eley, Faraday Soc. Discussions, 1950, 8, 172). Авторы указывают, что изменение энергии активации по порядку величины совпадает с расстоянием между уровнем Ферми и верхним краем *d*-зоны. В. Фролов

63807. **Стационарные состояния экзотермических реакций в условиях контакта с пористыми катализаторами. Викке** (Les états stationnaires des réactions exothermiques au contact de catalyseurs poreux. Wicke E.), Génie chim., 1957, 77, № 6, 153—162 (франц.; рез. англ., исп.)

Обзорно-теоретический доклад на Европейской конференции по хим. машиностроению (Париж, 1956 г.), посвященный вопросам массо- и теплопереноса в условиях гетерогенного катализа. В. Вассерберг

63808. **Конверсия ортоводорода в параводород на окисных железо-цинковых катализаторах. Свадленак, Скотт** (The conversion of ortho- to parahydrogen on iron oxide — zinc oxide catalysts. Svadlenak R. Eldo, Scott Allen B.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 20, 5385—5388 (англ.)

Исследована конверсия орто- в параводорода при —195° на γ-Fe_2O_3, α-Fe_2O_3 и ряде смешанных окисных железоцинковых катализаторов, прокаленных при различных т-рах для получения феррита цинка. Наиболее активным катализатором является γ-Fe_2O_3 (ферромагнетик), наименее активным — чистая ZnO (диамагнетик). Активность смешанных образцов падает с возрастанием т-ры предварительной обработки. Образцы, прокаленные при т-рах $< 500°$, обнаруживают умеренную активность. Смешанные катализаторы, прокаленные при т-рах $> 500°$, обладают очень низкой активностью с заметным изменением магнитной восприимчивости. Авторы делают вывод, что наибольшей каталитич. активностью при изученной р-ции обладает ферромагнитная структура и что антиферромагнитная структура α-Fe_2O_3 является более активным катализатором, чем парамагнитная структура (свойственная промежуточным соединениям при образовании $ZnFe_2O_4$), даже в том случае, когда последняя сопровождается некоторым ферримагнетизмом. В. Фролов

63809 К. **Катализ. Том 5. Гидрогенизация, оксо-синтез, гидрокрекинг, гидродесульфуризация, изотопный обмен водорода и сходные каталитические реакции. Ред. Эмметт** (Catalysis. Vol. 5. Hydrogenation, oxo — synthesis, hydrocracking, hydrodesulfurization, hydrogen isotope exchange and related catalytic reactions. Ed. Emmett Paul Hugh. New York, Reinhold; London, Chapman and Hall, 1957, vi, 542 pp., ill., 6 Ł) (англ.)

63810 Д. **Кинетика нестационарных процессов на границе раздела жидкость — газ. Савинова Е. В.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Киевск. ун-т, Киев, 1958

См. также раздел *Производство катализаторов и сорбентов и рефераты:* Реакционная способность и строение 63438, 64036, 65995. Кинетика и механизмы р-ций 63713, 63845, 63848, 63872, 63875, 63876, 63878, 63879, 64007, 64037, 64048, 64051, 64332, 64335, 64343, 64779, 64783, 64788, 64943, 64960, 65154, 66362 66364, 66368, 66370, 66372, 66409. Гетерогенный катализ: органич. 64437, 64457, 64458, 64488. Топохимия 64045, 64046, 64047, 64049, 64050, 64522, 64776, 64778, 64783. Каталитич. процессы 64951, 64523, 64530, 64660, 64943, 64997. Приборы и методы 64673, 64674, 64934П. Адсорбция 63925, 63926, 63929

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ. ФОТОХИМИЯ. ТЕОРИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Редактор *Х. С. Багдасарьян*

63811. **Новое в фотохимии. Танака** (Tanaka J.), Кагаку, 1957, 27, № 9, 451—456 (японск.)

63812. **Изучение химических реакций возбужденных молекул с помощью интенсивных источников света. Маркус** (Studies of chemical reactions of excited species using intense light sources. Marcus R. A.), Canad. J. Chem., 1958, 36, № 1, 102—106 (англ.)

Обсуждаются недостатки и преимущества двух методов изучения р-ций электронно-возбужденных молекул с применением источников света низкой и высокой интенсивности. Применение интенсивных источников света облегчает проблему изолирования р-ций электронно-возбужденных молекул от р-ций свобод-

ных радикалов. Изучен импульсный фотолиз ацетона: λ 1900 A (опыты проводились как с непрофильтрованным, так и с профильтрованным светом); число вспышек от 1 до 3; продолжительность 300 μсек.; глубина превращения ~ 0,1%; измерялись продукты р-ции C_2H_6, CO, CH_4. Отношение $C_2H_6 : CO = 1,25$. Применение 400 *мм* рт. ст. CO_2 снижает это отношение до 0,95. Авторы считают, что инер ный газ (CO_2, биацетил) тушат возбужденные молекулы ацетона, из которых получаются ацетильные радикалы. $CH_4 : CO \approx 0,1$; уменьшение конц-ии $CH_3CO^{\cdot}$ до 0 не изменяет этого отношения, следовательно CH_4 образуется не через диспропорционирование CH_3 и $CH_3CO^{\cdot}$. Квантовый выход CO и C_2H_6 не зависит от давления CH_3COCH_3 (I) (p = 7—160 *мм* рт. ст.). Выход C_2H_6 заметно падает с ростом давления I. Из хода отношения $C_2H_6 : CO$ с ростом давления I делается вывод о существовании двух возбужденных состояний I. Ю. Лядова

63813. **Реакции метилена. 2. Кетен и двуокись углерода. Кистяковский, Сауэр** (Reactions of methylene. 2. Ketene and carbon dioxide. Kistiakowsky G. B., Sauer Kenneth), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 5, 1066—1071 (англ.)

Импульсный фотолиз CH_2CO (I) и фотолиз I под действием Hg-дуговой лампы изучен в реакционном сосуде, представляющем собой 2 спаренные кюветы: одна (A) со смесью I + C_2H_4 и другая (B) со смесью I + M (где M — Xe, CO_2 или SF_4). Парц. давление I P в смесях составляло 1—10, а других газов 100—150 *мм* рт. ст. Продукты фотолиза определялись при помощи микрогазометрич. (Nash L. K., Industr. and Engng Chem., Analyt. Ed., 1946, **18**, 505), хроматографич. и масс-спектрометрич. методов анализа. В кювете A образующиеся при фотолитич. расщеплении I радикалы CH_2 реагируют главным образом с C_2H_4, давая C_3H_6; в кювете B CH_2 вступает в р-ции: $CH_2 + I \rightarrow C_2H_4 + CO$ (1) (очень быстро) и $CH_2 + CO_2 \rightarrow O{=}C{-}O{-}CH_2 \rightarrow CH_2O + CO$ (2) (в 200 раз медленнее, чем р-ция (1)), а также в р-цию с SF_4 (значительно медленнее, чем р-ции (1) и (2)). Отношение выходов $[CO]_B/[CO]_A$ (индексы A и B соответствуют введенному обозначению кювет) слабо зависит от интенсивности I световых импульсов. Относительные выходы продуктов не зависят от длины волны λ облучающей радиации. Ассоциация CH_2 не наблюдалась даже при самых высоких I. Идентифицирован целый ряд побочных продуктов (ПП) распада I; выходы H_2 и C_2H_2 (но не CH_4, C_2H_6 и C_3H_8) в кювете B в присутствии CO_2 сильно повышаются с увеличением I; выходы H_2 и C_2H_2 (особенно выход H_2 в кювете A) возрастают при λ < 2300 A, а выходы других ПП не возрастают. При непрерывном (не импульсном) облучении выходы ПП уменьшаются с увеличением P и падают до нуля при введении добавок O_2. Сообщение 1 см. Knox K и др., J. Chem. Soc., 1952, 1477 К. Королев

63814. **Фотолиз кетена при низких температурах. Патерсон, Гессер** (The photolysis of ketene at low temperatures. Paterson W. G., Gesser H.), Canad. J. Chem., 1957, **35**, № 10, 1137—1138 (англ.)

Фотолиз кетена изучался при —78° при освещении ртутной дугой (2700 A). Рассматривается механизм р-ции, по которому первичный процесс $CH_2CO + h\nu \rightarrow CH_2 + CO$ сопровождается р-циями $CH_2 + CH_2CO \rightarrow C_2H_4 + CO$ (1) и $CH_2 + CH_2 \rightarrow C_2H_4$ (2). Квантовый выход CO равен 2 (так же, как при 25°), а отношение скорости образования CO и C_2H_4 равно 2,2. Эти данные показывают, что р-ция (2) в условиях низкой т-ры практически не происходит, а р-ция (1) идет с очень малой энергией активации. С. Поляк

63815. **Роль инертного газа при фотолизе ацетона. Хор** (The role of an inert gas in the photolysis of acetone. Hoare D. E.), Trans. Faraday Soc., 1957, **53**, № 6, 791—799 (англ.)

Изучался фотолиз ацетона (3130 A) при 50—200° и давл. 10 *мм* рт. ст. с добавками CO до 800 *мм* рт. ст. Квантовый выход CO растет при добавлении CO_2, достигает максимума при $P_{общ.}$ = 100 *мм* рт. ст., затем падает. При 120—200° добавление CO_2 предотвращает диффузию радикалов CH_3 от освещенного участка. В этих условиях не наблюдается поверхностной р-ции радикалов CH_3. Увеличение квантового выхода CO с добавлением CO_2 (50—100°) объясняется бимолекулярной р-цией распада $CH_3CO + M \rightarrow CH_3 + CO + M$. С. Поляк

63816. **Кинетика фотохимического окисления. I. Механизм фотоокисления алифатических альдегидов. Симомура** (Shimomura Kunio), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, **78**, № 9, 1326—1330 (японск.)

63817. **Квантовые выходы и образование побочных газовых продуктов при фотоокислении *н*-масляного альдегида. Симомура** (Shimomura Kunio), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, **60**, № 10, 1284—1287 (японск.)

63818. **Влияние ультрафиолетового излучения на жидкофазное окисление *н*-масляного альдегида. Симомура** (Shimomura Kunio), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, **60**, № 10, 1278—1280 (японск.)

63819. **Теломеризация, фотосенсибилизированная красителями. Йосида, Маэда, Ода** (Yoshida Zen-ichi, Maeda Katsunosuke, Oda Ryohei), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, **60**, № 8, 999—1003 (японск.)

63820. **Люминесценция и абсорбция сложных органических молекул в концентрированных растворах. Лёвшин Л. В.**, Сб. научн. тр. Моск. ин-та цветн. мет. и золота, Научно-техн. о-во цветн. металлургии, 1957, № 30, 151—174

Обзор. Библ. 50 назв. В. Кронгауз

63821. **Протолитические реакции возбужденного акридина. Веллер** (Protolytische Reaktionen des angeregten Acridins. Weller Albert), Z. Elektrochem., 1957, **61**, № 8, 956—961. Diskuss., 961 (нем.)

Исследована зависимость относительного квантового выхода флуоресценции молекулы акридина (A) и катиона акридина (AH^+) в водн. р-рах от конц-ии OH^- и NH_4^+. Константа диссоциации возбужденного AH^+ при 25° $pK^* = 10,65 \pm 0,05$. Определены константы скоростей исключительно быстрых протолитич. р-ций $A^* + H_2O$ (1) и $AH^{+*} + OH^-$ (2), а также их температурная зависимость. Возрастание интенсивности флуоресценции AH^+ при возрастании конц-ии буфера связано с р-цией $A^* + NH_4^+ \rightarrow AH^{+*} + NH_3$ (3). Получены следующие значения констант скоростей при 25° и энергий активации: $k_1 = 8,4 \cdot 10^{-6}$ сек.$^{-1}$, $k_2 = 1,85 \times 10^{-10}$ и $k_3 = 5,69 \cdot 10^{-8}$ (*моль/л сек*); $E_1 = 5,7$; $E_2 = 4,1$; $E_3 = 4,1$ (*ккал/моль*). И. Верещинский

63822. **Фотохимические реакции гемина. Ракков, Хильдиш, Юнгхенель** (Photochemische Reaktionen des Hämins. Rackow Bogislav, Hildisch Lothar, Junghähnel Gerhard), Z. Elektrochem., 1957, **61**, № 10, 1339—1341 (нем.)

Исследованы световые и темновые превращения эвакуированных р-ров гемина в пиридине при добавлении различных кол-в водн. р-ров щавелевой к-ты. Фотовосстановление наблюдалось по изменению окраски. Фотоокисление измерялось путем определения изменения окислительно-восстановительного потенциала и спектрально. Обсуждена связь тушения флуоресценции порфириновых комплексов с окислительно-восстановительными свойствами центрального атома. И. Верещинский

63823. **Ускорение химических реакций органических газов, вызываемых рентгеновским излучением, посредством переноса энергии от благородных газов.** Палмер, Бардуэлл, Питерсон (Acceleration of x-ray energized chemical reactions of organic gases by energy transfer from noble gases. Palmer R. C., Bardwell D. C., Peterson M. D.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 1, 167 (англ.)

Исследовано влияние добавки благородных газов на полимеризацию ацетилена, происходящую при действии рентгеновских лучей (50 *кв*, 50 *ма*; энергия, поглощаемая ацетиленом, находящимся под давл. 500 *мм* рт. ст., $4{,}9 \cdot 10^{19}$ *эв/час*). Скорость полимеризации значительно возрастает в присутствии Ar или Ne, но не изменяется в присутствии He. И. Верещинский

63824. **Радиолиз неопентана и циклогексана под действием γ-излучения Co^{60}: влияние температуры.** Хамасима, Редди, Бертон (Radiolysis of neopentane and cyclohexane by Co^{60} γ-radiation: effect of temperature. Hamashima Motome, Reddy M. P., Burton Milton), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 2, 246—247 (англ.)

Исследовано влияние т-ры на радиационно-хим. выход *G* водорода и метана при действии γ-излучения Co^{60} (мощность дозы $2 \cdot 10^{16}$ *эв/мл мин*) на неопентан (I) и циклогексан (II). При радиолизе II т-ра не влияет на *G* H_2 и мало влияет на *G* CH_4. При облучении I *G* CH_4 заметно возрастает при повышении т-ры, в то время как *G* H_2 увеличивается незначительно. В отличие от радиолиза паров I (РЖХим, 1958, 28001) *G* CH_4 (3,18) превышает *G* H_2 (1,40) при комнатной т-ре. И. Верещинский

63825. **Действие γ-излучения радиоактивного кобальта (Co^{60}) на водные растворы ароматических углеводородов.** Хенох М. А., Лапинская Е. М., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 3, 698—703

Спектрофотометрически изучено действие γ-лучей Co^{60} на водн. р-ры бензола (I), толуола (II) и фенола (III). Радиационный выход III при радиолизе р-ров I и II составляет 1,31 и 0,56 молекулы на 100 *эв*, а формальдегида 0,07 и 0,16 молекулы. При действии реактива Фентона на эти р-ры также отмечено появление III, однако спектры поглощения отличаются от спектров, полученных после облучения. Спектр поглощения р-ров III заметно не изменяется после облучения. В. Кронгауз

63826. **Изучение радиолиза углеводородов спектральными методами.** Полак Л. С., Топчиев А. В., Черняк Н. Я., Качкурова И. Я., Докл. АН СССР, 1958, 119, № 1, 117—120

При радиолизе нормальных алканов C_6H_{14}, C_7H_{16}, C_8H_{18}, $C_{12}H_{26}$, $C_{16}H_{34}$, а также *изо*-C_8H_{18} и циклогексана в УФ-спектре появляется область поглощения (36—45)$\cdot 10^{-3}$ *см*$^{-1}$, характерная для диеновых связей. Поглощение в области (38—42)$\cdot 10^{-3}$ *см*$^{-1}$ линейно растет с ростом длины цепи облучаемых углеводородов от C_8 до C_{12}, что связано, по-видимому, с возрастанием вероятности образования диенов. Для *н*-C_7H_{16} поглощение линейно растет с увеличением общей дозы. ИК-спектр поглощения облученного *н*-C_7H_{16} указывает на присутствие *транс*-гептена. Выход CH_4 при радиолизе *изо*-C_8H_{18} возрастает по сравнению с *н*-C_8H_{18}, а выход H_2 и диенов снижается. В. Кронгауз

63827. **Радиолиз растворов перекиси третичного бутила.** Кронгауз В. А., Багдасарьян Х. С., Ж. физ. химии, 1958, 32, № 3, 717

При облучении γ-лучами р-ров 0,02—0,05 *М* перекиси *трет*-бутила (I) в бензоле и циклогексане радиационный выход распада I на 100 *эв* поглощенной ею энергии составляет 17 молекул. Это свидетельствует, по мнению авторов, об отсутствии переноса энергии от р-рителя к I, так как в противном случае выход разложения I в р-ре должен быть значительно выше. Так как при радиолизе перекиси бензоила в бензоле была обнаружена высокоэффективная передача энергии (РЖХим, 1958, 13849), то авторы заключают, что такой процесс может осуществляться между молекулами ароматич. соединений. В. Кронгауз

63828. **Некоторые вопросы радиолиза изопропилового эфира.** Ньютон (Some aspects of the radiolysis of isopropyl ether. Newton Amos S.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 11, 1490—1496 (англ.)

В продолжение исследования (РЖХим, 1958, 56833) выяснено влияние ряда факторов на радиационно-хим. выходы *G* продуктов радиолиза эвакуированного изопропилового эфира. При действии ускоренных He^{2+} с увеличением интегральной дозы *G* (CO), (CH_4), (C_2H_2), (C_2H_6) увеличивается, а *G* (C_3H_6), (*изо*-C_4H_{10}), (C_2H_4) уменьшается, в то время как при действии γ-излучения Co^{60} (мощность дозы $2 \cdot 10^5$ рентген/час) *G* большинства продуктов радиолиза не зависят от интегральной дозы. При повышении т-ры от 25 до 80° возрастают *G* всех продуктов радиолиза, особенно увеличивают *G* (H_2), (CH_4), (C_3H_8) (CH_3COH). Добавление CH_3COH не изменяет *G* (H_2), увеличивает *G* (CO), (CH_4), (C_2H_6) и уменьшает *G* других продуктов радиолиза. Добавление йода приводит к снижению *G* большинства продуктов радиолиза. Присутствие йода (0,05 *моль/л*) заметно снижает *G* большинства продуктов радиолиза, при дальнейшем увеличении конц-ии йода *G* изменяются мало. При облучении γ-лучами $G(H_2) = 2{,}23$, $G(CO) = 0{,}047$, $G(CH_4) = 1{,}47$, $G(C_2H_2) < < 0{,}02$, $G(C_2H_4) = 0{,}040$, $G(C_2H_6) = 0{,}066$, $G(C_3H_4) \sim \sim 0{,}02$, $G(C_3H_6) = 1{,}87$, $G(C_3H_8) = 2{,}39$, G (*изо*-C_4H_8) $= 0{,}013$, G(*изо*-C_4H_{10}) $= 0{,}20$, G(восстановления) $= 12{,}9$ *экв*. Отношения пропилен : пропан и метан : : пропан меньше, а отношение метан : этан и пропан : : бутан значительно больше в случае действия γ-излучения, чем при облучении 42 *Мэв* He^{2+} и 2,3 *Мэв* электронами. Предложен механизм р-ций, происходящих в треках и «шпорах», а также в объеме жидкости. И. Верещинский

63829. **Радиолиз систем $CF_4 - C_6H_6$.** Фенг, Мамула (Radiolysis of $CF_4 - C_6H_6$ systems. Feng Paul Y., Mamula Ljerka). J. Chem. Phys., 1958, 28, № 3, 507—508 (англ.)

Эвакуированные образцы, содержащие смеси C_6H_6 и CF_4 в различных соотношениях, подвергались действию γ-излучения от источника, использующего газообразные продукты деления, источника с Co^{60} и источника с отработанным ядерным горючим. Методом ИК-спектроскопии в жидкофазных продуктах обнаружены $C_6H_5CF_3$, C_6H_5F и CHF_3; HF обнаружен по действию на стеклянные стенки ампул. Радиационнохим. выходы C_6H_5F и $C_6H_5CF_3$, рассчитанные на энергию, поглощенную всей системой, заметно возрастают при увеличении содержания CF_4 в смеси свыше 20%. В условиях эксперимента выход определяемых по р-ции с дифенилпикрилгидразилом радикалов, возникающих в смеси, $\sim 0{,}7$—1,1. Высказано предположение, что в р-ции принимают участие ионные продукты. И. Верещинский

63830. **Природа и образование скрытого фотографического изображения.** Митчелл, Мотт (The nature and formation of the photographic latent image. Mitchell J. W., Mott N. F.), Philos. Mag., 1957, 2, № 21, 1149—1179 (англ.)

На основании эксперим. данных авторов с сотрудниками предложена теория скрытого изображения. Вводится понятие «области чувствительности», расположенной в центре эмульсионного зерна и обладающей максим. квантовым выходом поверхностного и внутреннего скрытого изображения и фотолитич. серебра. В этой области имеется высокая конц-ия краевых дислокаций, пересечение которых с поверхностью зерна

создает уступы на ступенях роста, служащие центрами образования скрытого изображения: ион Ag^+, адсорбированный вблизи иона Ag^+ на уступе, присоединяет фотоэлектрон, образуя адсорбированный атом $Ag[Ag(Ag^+)]$ — «предцентр» скрытого изображения. Дальнейшее присоединение электрона и междуузельного иона Ag^+ дает субцентр $Ag_2(Ag^+)$, а повторение этого процесса — центр скрытого изображения $A_3(Ag^+)$, обладающий устойчивым положительным зарядом и поэтому служащий центром проявления. Фотодырка захватывается молекулой Ag_2S, адсорбированной на поверхности области чувствительности, образуя Ag_2S^+, которая распадается на междуузельный ион Ag^+ и AgS, исключая возможность рекомбинации дырки с фотоэлектроном. На основе этой теории объясняются механизмы проявления, соляризации, невзаимозаместимости и роль AgJ при синтезе эмульсий. А. Хейнман

63831. **Отклонение от закона взаимозаместимости для фотоэмульсий при низких температурах и зависимость светочувствительности от температуры. Фарнелл** (Low-temperature reciprocity failure of photographic emulsions and the temperature dependence of sensitivity. Farnell G. C.), J. Opt. Soc. America, 1957, 47, № 9, 843—849 (англ.)

Для AgCl-, AgBr-, AgBr + AgCl- и AgBr + AgJ-фотоэмульсий подтверждено существование отклонения от закона взаимозаместимости (ЗВ) при низких т-рах (около —196°) (Biltz M., J. Opt. Soc. America, 1952, 42, 898). Показано, что отклонение от ЗВ наблюдается только при высоких освещенностях и только для комбинаций фотографич. эмульсия — проявитель, дающих низкую светочувствительность, особенно для случая поверхностного проявления химически несенсибилизированной эмульсии. По мнению автора, отклонение от ЗВ обусловлено рекомбинацией электронов и дырок при низких т-рах, скорость которой зависит от интенсивности освещения и определяет число электронов, используемых для образования скрытого изображения при последующем нагревании эмульсии. Установлена тесная связь между отклонением от ЗВ и флуоресценцией при низких т-рах. Исследованный эффект вызывает дополнительное уменьшение светочувствительности фотоэмульсий при низких т-рах. Ю. Мошковский

63832. **Влияние темновой паузы на фотолиз AgBr. Аренс, Эйзербек** (Der Lagerungseffekt bei der photochemischen Zersetzung von Silberbromid. Arens Hans, Eiserbeck Karl-Heinz), Z. Wiss. Photogr., 1957, 52, № 4—6, 87—90 (нем.)

Если прервать освещение AgBr-фотослоя и после темновой паузы (ТП) при комнатной т-ре продолжить освещение, то кривая фотолиза (кол-во Ag — время освещения) резко возрастает (как в самом начале освещения) и далее лежит выше кривой фотолиза для непрерывного освещения. Эффект усиливается при удлинении ТП и в результате промывки слоя во время ТП. Эффект отсутствует, если освещение до ТП производится в присутствии акцептора галоида, а после ТП — в его отсутствие. Эффект приписан удалению брома во время ТП и поэтому уменьшению бромирования фотолитич. Ag после ТП. А. Хейнман

63833. **Фотографические светочувствительные материалы. Мидзуки Хидэкадзу**, Кагаку, 1958, янв., прилож. № 14, 90—103 (японск.)

Обзор. Библ. 28 назв.

63834. **Действие триэтаноламина на фотографические эмульсии. Жданов А. П., Картужанский А. Л., Рыжкова И. В., Шур Л. И.**, Докл. АН СССР, 118, № 4, 744—746

Исследовано влияние триэтаноламина (I) на чувствительность *S* световых и ядерных эмульсий. Обработка до, но не после экспонирования р-ром I повышает *S* всех эмульсий, причем тем больше, чем меньше *S* исходной эмульсии. Оптимальная конц-ия I для всех видов излучения (свет, β- и α-частицы, протоны отдачи) равна 1—2%. Для длительной засветки прирост *S* всегда значительно больше, чем для короткого импульса ($1{,}2 \cdot 10^{-6}$ сек.), что напоминает гиперсенсибилизирующее действие предварительной кратковременной засветки. I весьма слабо повышает *S* эмульсий, центры чувствительности которых предварительно были разрушены р-ром H_2CrO_4. Сделан вывод, что I увеличивает размеры уже имеющихся центров чувствительности. А. Хейнман

63835. **Механизм химического проявления. II. Анализ эффекта потока проявителя. Харада** (Harada Nagawo), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 4, 497—502 (японск.)

Обсуждается влияние потока проявителя на образование металлич. Ag при хим. проявлении. Часть I см. РЖХим, 1957, 7634.

Chem. Abstrs, 1958, 52, № 1, 142. T. Katsurai

63836. **Влияние механизма проявления на цвет и морфологию проявленного серебра. Джеймс, Венселоу** (The influence of the development mechanism on the color and morphology of developed silver. James T. H., Vanselow W.), Photogr. Sci. and Engng, 1958, 1, № 3, 104—118 (англ.)

Исследована зависимость цвета проявленного Ag и формы проявленных зерен от pH проявителя и природы проявляющего в-ва. Во всех опытах оптич. плотность *D* возрастала в результате увеличения степени проявления, а не числа индивидуальных зерен. Установлено существование двух резко отличающихся типов проявленного Ag, соответствующих двум предельным типам проявления. Первый тип, полученный при поверхностном проявлении в проявителях метол — аскорбиновая к-та и метол — сульфит при высоких pH, состоит из волокнистого Ag, кроющая способность которого сначала возрастает с *D* при 700 *мμ*, а далее не изменяется. В области 400—700 *мμ* *D*(макс.) лежит при 400 *мμ*. Цветной коэф. *D*(макс.)/*D* (700 *мμ*) уменьшается с ростом *D*, приближаясь к 1. Второй тип, полученный для *n*-фенилендиамина с сульфитом при низких pH, состоит из плотных сферич. частиц Ag без волокнистой структуры. Кроющая способность для *D* (700 *мμ*) непрерывно растет с *D*. *D*(макс.) лежит при $\lambda > 400$ *мμ*. Цветовой коэф. сначала падает до значения > 1, а затем остается постоянным или растет с ростом *D*. Остальные типы проявленного Ag представляют «смесь» двух предельных типов. А. Хейнман

63837. **Тепловая десенсибилизация и эффект прямого почернения. Аренс, Эйзербек** (Die Wärme-Desensibilisierung am direkt sichtbaren Silber. Arens H., Eiserbeck K. H.), Z. wiss. Photogr., 1957, 52, № 4—6, 90—92 (нем.)

Прогревание фотослоя при 80° перед экспонированием десенсибилизирует его к образованию серебра прямого почернения. Установлено, что десенсибилизация обусловлена уменьшением кол-ва фотолитич. Ag, а не изменением его распределения. Выдерживание десенсибилизированного слоя во влажной атмосфере восстанавливает исходную светочувствительность. Сделан вывод, что десенсибилизация обусловлена удалением H_2O из желатины и связанным с этим уменьшением способности последней к акцептированию галоида. Длительное выдерживание во влажной атмосфере снова вызывает десенсибилизацию. Причина этого эффекта не выяснена. А. Хейнман

63838. **Эффект обращения для серебра прямого почернения в присутствии пинакриптола желтого. Аренс, Эйзербек** (Der Pinakryptolgelb-Positiveffekt am direkt sichtbaren Silber. Arens H., Eiser-

beck K. H.), Z. wiss. Photogr., 1957, **52**, № 4—6, 92—97 (нем.)

Эффект обращения наблюдается в следующих условиях: фотослой равномерно засвечивают до прямого почернения, обрабатывают р-ром пинакриптола желтого (1 : 2000), частично покрывают непрозрачной маской, снова освещают и фиксируют нормальное время в щел. фиксаже. Не освещенные при второй засветке места выглядят темнее освещенных. Нагревание слоя (40°) во время первой засветки усиливает эффект. Несмотря на обращение, кол-во фотолитич. Ag в засвеченных местах возрастает. Четкий эффект обращения наблюдается также при физ. проявлении до фиксирования. Высказано предположение, что обращение обусловлено коагуляцией Ag-центров при 2-й засветке. А. Хейнман

63839. **Теория цветной фотографии. Льежуа** (Théorie de la photographie en couleurs. Liegeois René), Ingr. chimiste, 1958, **40**, № 211, 27—30 (франц.)

См. также: Радиац. химия 63474, 63516, 63598, 63619, 63623, 66365—66367, 66390

РАСТВОРЫ. ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Редактор *М. Д. Сурова*

63840. **Анализ динамических уравнений трехкомпонентной диффузии для определения коэффициентов трения. I. Ламм** (An analysis of the dynamical equations of three component diffusion for the determination of friction coefficients. I. Lamm Ole), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 7, 948—952 (англ.)

Развита теория, позволяющая определять коэф. трения φ_{ij} в 3-компонентной системе на основании данных по диффузии. Для 3-компонентной системы диффузия описывается тремя ур-ниями типа $dY_2/dt = -\partial/\partial x[D_{23}\partial Y/\partial x + D_{21}\partial Y_1/\partial x]$ (два других ур-ния получаются из приведенного круговой перестановкой индексов). Показано, что полученные ур-ния упрощаются, если мол. долю X_i i-го компонента ($i = 1,2,3$) заменить на объемную Y_i. Вышеприведенную систему трех ур-ний можно свести, учитывая, что $\Sigma Y_i = 1$, к системе двух ур-ний, решение которой дали Фудзита и Гостинг (РЖХим, 1957, 7636). Величины φ_{ij} вычисляются из ур-ний $\varphi_{12} = RT\Delta_3/(\Delta_3\Delta_3 + \Delta_1\Delta_2 + \Delta_2\Delta_3)$, где $\Delta_3 = (D_1E_{12}E_{23} + D_2E_{13}E_{21} - D_3E_{12}E_{21})/(E_{12}E_{23}E_{31} + E_{21}E_{32}E_{13})$ и $D_3 = D_{12}/Y_1 + D_{21}/Y_2$, причем $\varphi_{12} : \varphi_{23} : \varphi_{31} = \Delta_3 : \Delta_1 : \Delta_2$. А. Попов

63841. **Гидратация ионов в растворах. Бэлл** (The hydration of ions in solution. Bell R. P.), Endeavour, 1958, **17**, № 65, 31—35 (англ.)

Обсуждены некоторые методы изучения гидратации ионов в р-рах, в том числе основанные на оценке подвижности ионов (в присутствии индифферентного в-ва), на измерениях диффузии электролитов в конц. р-рах, на использовании величин подвижностей ионов, коэф. активности, констант высаливания, сжимаемостей и энтропий ионов в р-рах. Отмечено влияние гидратации ионов на структуру воды и на некоторые ее свойства в р-ре (энтропия, объем, сжимаемость). Обращено внимание на отсутствие согласия литературных данных по величинам гидратационных чисел, найденных различными методами. Н. Хомутов

63842. **Структура в ионных растворах. II. Брейди** (Structure in ionic solutions. II. Brady George W.), J. Chem. Phys., 1958, **28**, № 3, 464—469 (англ.)

Произведен рентгеноструктурный анализ р-ров KOH конц-ий 0,24; 0,06 и 0,04 (мольные доли) и конц. р-ра LiCl. Отмечено, что даже в сильно конц. р-ре KOH функция радиального распределения (ФРР) близка к ФРР чистой воды, что свидетельствует о сходстве структур (С) жидкой воды и р-ров KOH. С р-ров KOH аналогична С натриевого силикатного стекла; числа гидратации n ионов K^+ и OH^- равны соответственно 4 и 6. При растворении LiCl происходит разрушение С воды и на ФРР для р-ров LiCl появляется резко выраженный максимум при 3,24 А, соответствующий фиксированным в р-ре расстояниям между ионами Cl^- и молекулами H_2O, а также между молекулами H_2O в гидратных оболочках ионов Li^+ и Cl^-. Ион Cl^- в р-ре LiCl окружен молекулами H_2O и гидратированными ионами Li^+; n Cl^- равно 8—9. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 17162. С. Дракин

63843. **Структура жидкостей и растворов и их электрохимические свойства. Цуцуи**, Дэнки кэйсан, 1957, **25**, № 10, 1814—1820 (японск.)

Приведены соображения общего порядка о взаимодействии ионов в р-ре, о возникновении водородных связей и даны величины диэлектрич. проницаемостей некоторых жидкостей. М. С.

63844. **Ионизация сильных электролитов. VI. Ядерный магнитный резонанс и диссоциация гептафтормасляной кислоты. Худ, Рейлли** (Ionization of strong electrolytes. VI. Nuclear magnetic resonance and dissociation of heptafluorobutyric acid. Hood G. C., Reilly C. A.), J. Chem. Phys., 1958, **28**, № 2, 329—330 (англ.)

Измерения хим. смещения магнитного резонанса протонов и ядер фтора, проведенные на частоте 40 *Мгц*, использованы для оценки констант диссоциации гидратированных протонов и фтора в водн. р-рах гептафтормасляной к-ты. Найдено, что хим. смещение протонов положительно и возрастает с ростом конц-ии к-ты в р-ре; для ядер фтора оно отрицательно. Изменение хим. смещения объясняется, как и в случае ранее исследованных азотной и трифтороуксусной к-т, неполной диссоциацией при $x < 0,5$ и димеризацией при $x > 0,5$ (x — конц-ия к-ты в р-ре). Найденное значение константы диссоциации равно 1,1. Сообщение V см. РЖХим, 1958, 35516. К. Валиев

63845. **О реакциях в растворах хлорангидрида фосфорной кислоты. Линдквист** (On the reactions in solutions of phosphorus oxychloride. Lindqvist Ingvar), Acta chem. scand., 1958, **12**, № 1, 135 (англ.)

Рассмотрены особенности, которые можно предвидеть в поведении $POCl_3$ как р-рителя, в сравнении с обсужденными ранее (РЖХим, 1957, 7649) свойствами $AsCl_3$. Отмечено более слабое взаимодействие $POCl_3$ с основаниями, что, по мнению автора, связано с трудностью увеличения координационного числа атома P в $POCl_3$. При взаимодействии с хлоридами типа $SbCl_3$, $SnCl_4$ или $TiCl_4$ возможно в отличие от р-ров в $AgCl_3$ образование соединений типа $Cl_3POSbCl_5$ и $(Cl_3PO)_2 \cdot \cdot SbCl_4^+$, в которых атом P связан с металлом через кислород. В. Рабинович

63846. **Спектрофотометрическое исследование растворов хромовых квасцов. Часть I. Изменения поглощения света при нагревании. Зикмунд** (Spektrálne fotometrické sledovanie roztokov síranu chromito-draselného. I. Zmeny pri zahrievaní. Zikmund Miroslav), Chem. zvesti, 1957, **11**, № 9, 528—535 (словацк.; рез. русск., нем.)

Исследовано влияние т-ры (20—100°) на поглощение света свежеприготовленных р-ров хромовых квасцов (I) в H_2O, 0,01 — 1 н. H_2SO_4, 1 н. HNO_3 и 1 н. $HClO_4$. При растворении I катион переходит в р-р в виде сохраняющего водн. оболочку комплекса $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ (фиолетовая модификация). Нагревание р-ра, увеличивая степень гидролиза, вызывает переход I в зеленую модификацию, обусловленную замещением молекул H_2O во внутренней координационной сфере катиона анионами. Молекулы H_2O при гидролизе пред-

варительно замещаются ионами OH^-; при этом создаются условия для вытеснения более отдаленных от Cr^{3+} молекул H_2O ионами SO_4^{2-}. С ростом конц-ии H_2SO_4 скорость замещения молекул H_2O анионами уменьшается вследствие подавления гидролиза и перехода ионов SO_4^{2-} в HSO_4^-. В р-рах HNO_3 и $HClO_4$ наблюдается очень незначительное изменение окраски I при нагревании, так как NO_3^- и ClO_4^- с трудом входят во внутреннюю сферу комплекса. Я. Сатуновский

63847. **Влияние ионов тяжелых металлов (в частности, Fe(3+)) на разложение хлорита натрия в растворах. Накамори, Такасаки, Хираи** (Nakamori Issei, Takasaki Teruo, Hirai Takaji), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 6, 771—775 (японск.)

63848. **Константы кислотно-основного равновесия 2,4-динитрофенола и некоторых алифатических аминов в неводных растворителях. Пирсон, Вогелсонг** (Acid-base equilibrium constants for 2,4-dinitrophenol and some aliphatic amines in non-aqueous solvents. Pearson R. G., Vogelsong D. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 50, 1038—1043 (англ.)

Спектрофотометрически определены константы равновесия *K* для р-ции 2,4-динитрофенола с первичными, вторичными и третичными аминами метила, этила и *н*-бутила, а также *н*-гексиламина в различных органич. р-рителях. Установлено, что основность аминов зависит от диэлектрич. постоянной и сольватирующих свойств р-рителя. В хлороформе (I), хлорбензоле (II) и дихлорэтилене (III) третичные амины обладают максим. основностью, в гептане, бензоле и диоксане — вторичные, в этилацетате — первичные. Рассмотрены возможные механизмы образования ионных пар. Для оценки энергий сольватации аминов определены коэф. распределения (КР) аммиака и его метилзамещенных производных между H_2O и некоторыми органич. р-рителями. КР аммиака в $\sim$100 раз выше КР триметиламина (IV). На основании исследования величины *K* в присутствии незначительных добавок этилового спирта, этилового эфира и диоксана установлена зависимость между основностью аминов и их сольватацией. Показано, что 4 мол.% этилового спирта в р-ре хлороформа повышают *K* метиламина в 100 раз, *K* диметиламина в 10 раз и не влияют на *K* **IV**. В присутствии общих катионов *K* ионной пары триметиламина максимально возрастает в случае первичных аминов и минимально — в случае третичных. Кондуктометрич. методом установлено, что константы диссоциации ионной пары трибутиламмонийпикрата в р-рах I, II и III в 2—5 раз выше соответствующей константы диссоциации дибутиламмонийпикрата. Двумя различными методами расчета показано, что каждое замещение атома водорода в NH_4^+ метильной группой приводит к понижению теплоты гидратации на 8 *ккал/моль*. Б. Каплан

63849. **Оценка диссоциации иона бисульфита в растворах серная кислота — сульфат натрия. Бес** (The estimation of bisulfate ion dissociation in sulfuric acid-sodium sulfate solutions. Baes C. F., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 21, 5611—5616 (англ.)

Из эксперим. коэф. активности ($\gamma\pm$) для водн. р-ров $H_2SO_4 + Na_2SO_4$ рассчитаны величины $Q = [H^+][SO_4^{2-}]/[HSO_4^-]$, характеризующие диссоциацию ионов бисульфата при 25°. Расчет основан на использовании установленной автором зависимости произведения истинных ионных коэф. активности $g_{H^+} \cdot g_{SO_4^{2-}}$ в чистой H_2SO_4 от ионной силы *I* и фактич. коэф. активности $(\gamma^{\pm}_{Na_2SO_4})^3$ в р-рах сульфата натрия. Вычисленные *Q* для интервала *I* 0,4 — 1,5 приведены в таблице и показывают увеличение диссоциации HSO_4^- с ростом кислотности р-ра. На основании дополнительного предположения о существовании в р-рах одинаковой ионной силы при соотношении $g_{H^+}{}^2 \cdot g_{SO_4^{2-}} = g_{Na^+} \cdot g_{SO_4^{2-}}$ вычислены значения $\gamma^{\pm}_{NaHSO_4}$, согласующиеся с литературными данными по изопиестич. измерениям в р-рах $NaHSO_4$. Н. Хомутов

63850. **Константы ионизации *n*-аминобензойной кислоты в водных растворах при 25°. Робинсон, Бигс** (The ionization constants of *p*-aminobenzoic acid in aqueous solution at 25 °C. Robinson R. A., Biggs A. I.), Austral. J. Chem., 1957, 10, № 2, 128—134 (англ.)

При 25° из измерений оптич. плотности в УФ-области в буферных р-рах определены константы ионизации (*K*) бензойной к-ты (I), *n*-аминобензойной к-ты (II), метилового (III), этилового (IV), *н*-пропилового (V) и *н*-бутилового эфиров (VI). Найденные величины p*K* равны для I 4,20, для II pK_1 2,45 и pK_2 4,85; и для III, IV, V и VI 2,46; 2,50; 2,48 и 2,47 соответственно. Коэф. активности ионов γ рассчитывались с помощью соотношения $-\lg\gamma = 0{,}5092\sqrt{I}/(1+\sqrt{I}) - 0{,}2\,I$, где *I* — полная ионная сила р-ра. Отмечено, что II образует цвиттерионы в малом кол-ве. Н. Хомутов

63851. **Константы диссоциации оксикумаринов. Мэтту** (Dissociation constants of hydroxy coumarins. Mattoo B. N.), Trans. Faraday Soc., 1958, 54, № 1, 19—24 (англ.)

В продолжение работ автора по изучению равновесий кумарина и его производных в р-рах (РЖХим, 1957, 47070; 1958, 7284) исследованы в широком интервале pH при 25° спектры поглощения 5-окси-, 6-окси- и 7-окси-4-метилкумарина в водн. р-рах и определены термодинамич. константы кислотной диссоциации этих соединений; значения p*K* соответственно равны 8,26; 9,14 и 7,80. Во всех случаях в щел. среде наблюдается необратимый гидролиз. Отмечено, что для 7-метокси-4-метилкумарина параллельно с диссоциацией протекает процесс обратимого гидролиза, причем в отличие от кумарина разделить эти процессы и определить константы соответствующих р-ций не удалось. При исследовании р-ров уксусного эфира 7-окси-4-метилкумарина установлено, что эфир полностью гидролизуется при pH $\sim$ 8. В. Рабинович

63852. **Соотношение между молекулярными размерами и эффективным электрическим зарядом ионов полиэлектролита в растворе. Тэраяма** (Terayama Hiroshi), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 9, 1266—1268 (японск.)

63853. **О возможности расчета межмолекулярных сил на основании измерения плотности. К вопросу о радиусе действия межмолекулярных сил в целлюлозе. Зиппель** (Über eine Möglichkeit der Berechnung zwischenmolekularer Kräfte mit Hilfe von Dichtemessungen. Ein Beitrag zur Frage der Reichweite zwischenmolekularer Kräfte bei Cellulose. Sippel Arnulf), Das Papier, 1958, 12, № 5-6, 86—90 (нем.; рез. англ., франц.)

Показана возможность расчета величины межмолекулярных сил на основании точного определения плотности р-ров близкой конц-ии. Установлено, что плотность р-рителя, образующего сольватные оболочки, изменяется с конц-ией р-ра, проходя через минимум. Минимум для р-ров HCl соответствует образованию восьмиводного гидрата HCl. Для системы этанол — вода обнаружено 2 минимума: один соответствует дигидрату этанола, второй — отношению 14 молекул воды к 1 молекуле этанола. Для водн. р-ров сахарозы (модель для целлюлозы) из величины сжимаемости воды вычислено давление в сольватной оболочке, равное 100 *атм*. Давление убывает с рас-

стоянием от молекулы сахарозы, при этом действуют обычные силы Ван-дер-Ваальса. На основании рассмотрения шарообразной модели молекулы сахарозы с учетом только сил Ван-дер-Ваальса показано, что к молекуле сахарозы присоединено $\sim$ 90 молекул воды, которые образуют вокруг нее двойной слой.

А. Закощиков

63854. **Опыты по определению степени ассоциации α-моноглицеридов стереоизомерных 6- и 9-октадеценовых кислот. Вакс, Венденбург** (Versuche zur Bestimmung der Assoziation der α-Monoglyceride stereoisomerer 6- und 9-Octadecensäuren. Wachs W., Wendenburg J.), Kolloid-Z., 1958, 156, № 1, 35—41 (нем.)

Измерение скорости диализа стереоизомерных α-моноглицеридов (I) 6- и 9-октадеценовых к-т производилось в усовершенствованном диализаторе Яндера и Шпандау; даны детальное описание прибора, методы измерения и вычисления отдельных величин. В качестве р-рителя применялась смесь диоксан (95%)-вода (5%). Конц-ия I 0,08—0,09 *M*; конц-ия в диализате определялась интерферометрически. Мол. вес (*M*) частиц вычислен по ф-ле: $M = (K/\lambda)^2$, где $\lambda = t^{-1} \ln(c_1/c_2)$, c_1/c_2 — отношение начальной и конечной конц-ии диализата, *t* — время диализа, *K* — константа, найденная из параллельных опытов с нафталином. Если принять для неассоциированных молекул I $M = 356$, т. е. пренебречь их сольватацией, то для степени ассоциации I (*n*) получаются значения: для *цис*-6,7-I 3,4; для *цис*-9,10-I 2,5; для соответствующих *транс*-изомеров 7,7 и 5,7. Найденные большие значения *n*, по мнению авторов, не могут быть объяснены сольватацией, а указывают на ассоциацию I, степень которой зависит от величины мол. сил, действующих между углеводородными цепями изученных молекул. С. Розенфельд

63855. **Растворы неэлектролитов. Фудзисиро** (Fujishiro Ryoichi), Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1957, 10, № 9, 474—479 (японск.)

Обзор. Библ. 81 назв.

М. Сурова

63856. **Физические свойства и строение растворов нормальных спиртов в ацетоне. Голик А. З., Мочарнюк Р. Ф.,** Укр. хим. ж., 1958, 24, № 1, 29—32

Изучены в широком интервале конц-ий вязкость ν, плотность *d*, крит. т-ра t_k и скрытая теплота испарения *L* р-ров метилового (I), этилового (II), пропилового (III) и бутилового спиртов (IV) в ацетоне (V). ν и *d* исследованы в интервале 20—95°, а *L* — при 40°. Температурная зависимость ν следует экспоненциальному закону, а энергия активации вязкого течения является квадратичной функцией конц-ии. На основании этого рассчитана энергия взаимодействия (ЭВ) между однотипными и разнотипными молекулами в р-ре. ЭВ между молекулами I, II, III, IV и V меньше ЭВ между молекулами спиртов, но больше ЭВ между молекулами V. Рассмотрена концентрационная зависимость мол. объема φ V, растворенного в I, II, III, IV. При 30 и 70° V не подвергается сжатию в III и IV.

Р. Мочарнюк

См. также: Растворимость 63678, 63685, 63720, 63722, 63725, 63729, 63730. Диффузия 63546. Структура и исслед. св-в в-в в р-рах 63470, 63475, 63673, 63676, 63679, 63681. Р-ры электролитов 63858. Кислотно-основные равновесия 63365. Гидролиз 63755, 63763, 64044. Твердые р-ры 63522, 63712, 63715. Расплавы 63883

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Редакторы *О. А. Есин, В. В. Лосев*

63857. **Измерение эквивалентной электропроводности полиэлектролита с помощью постоянного тока. Нагасава, Сода, Сираива, Кагава** (Nagasawa Mitsuru, Soda Atsuhiko, Shiraiwa Harumi, Kagawa Ikumi), Котё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 9, 1164—1166 (японск.)

63858. **Измерение чисел переноса в водных растворах сульфата меди методом движущейся границы. Фриц, Фьюджет** (Measurement of the transference numbers of aqueous cupric sulfate solutions by the moving boundary method. Fritz J. J., Fuget C. R.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 3, 303—304 (англ.)

Измерены числа переноса Cu^{2+} в р-рах $CuSO_4$ (0,1249—0,5131 *M*, pH 3,47—4,15) при 25°, равные соответственно 0,3548—0,3040 и согласующиеся с результатами измерений по методу Гитторфа.

А. Чемоданов

63859. **Центробежная электродвижущая сила. Числа переноса йодидов лития, рубидия и цезия. Комплекс йод-йодид. Рей, Бисон, Крандалл** (Centrifugal electromotive force: the transference numbers of lithium, rubidium and cesium iodides. The iodide — iodine complex. Ray B. Roger, Beeson Donald M., Crandall Harold F.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 5, 1029—1034 (англ.)

Измерена э. д. с. цепи Pt | J_2, MJ | Pt (где M — Li, Rb, Cs), в которой идентичные Pt-электроды находились в поле центрифуги на разных расстояниях от оси вращения; измерения проводились при скоростях вращения до 5000 об/мин в р-рах 0,2 н. MJ с различными конц-иями J_2. Из полученных данных определены числа переноса Li, Rb и Cs (соответственно 0,317, 0,506 и 0,496) и парц. атомные объемы J в р-рах йодидов.

Ю. Плесков

63860. **Измерение импеданса границы раздела. Баркер** (The measurement of interfacial impedance. Barker G. C. Repts Atomic Energy Res. Establ., 1957, № C/R 1565, 7 pp., ill.) (англ.)

Описана новая мостовая схема для измерения импеданса границы электрод — р-р в переменном токе. Для уменьшения ошибки, обусловленной сопротивлением слоя р-ра у поверхности раздела, электрод сравнения может быть как выносным (капилляр Луггина), так и находиться вблизи исследуемого электрода. Разработана схема преобразователя импеданса, обеспечивающая точность измерений в пределах 0,1% (20—1000 *гц*). Схема приспособлена для измерений при заданном потенциале. А. Чемоданов

63861. **Различные методы измерения электродного потенциала. Такахаси** (Takahashi M.), Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1957, 25, № 4, 229—237 (японск.)

63862. **Использование фарадеевского выпрямления для изучения быстрых электродных процессов. Баркер, Фэрклот, Гарднер** (Use of Faradaic rectification for the study of rapid electrode processes. Barker G. C., Faircloth R. L., Gardner A. W.), Nature, 1957, 181, № 4604, 247—248 (англ.)

Для явления фарадеевского выпрямления (РЖХим, 1957, 71238) выведено ур-ние зависимости средней разности потенциалов ψ от частоты ω синусоидального переменного тока с заданной амплитудой *V*, включающее константу скорости *k* электродного процесса и коэф. переноса α, для наиболее общего случая, когда коэф. диффузии и конц-ии реагирующих частиц различны. Показано, что с ростом ω величина ψ стремится к предельному значению, равному $(2\alpha - 1)V^2nF/4RT$, из которого может быть определен коэф. α; из зависимости ψ от ω можно найти *k*. Исследована кинетика электродных р-ций на амальгамах Cd, Tl, Pb в водн. р-рах, содержащих ионы соответствующих металлов и индифферентные электролиты, а также в эвтектич. смеси $LiNO_3 + NaNO_3 + KNO_3$

с добавкой 0,02 мол.% KCl при 156° (конц-ции металла в амальгамах и р-рах ниже $(2/n^2)\cdot 10^{-4}$ *M*) с применением переменного тока с ω 100—6400 *кгц* и $V < 5$ *мв*. Показано, что для данной р-ции α и k сильно зависят от природы фона; для разряда Cd^{2+} в 1 *M* $NaClO_4$ $\alpha = 0{,}07$ и $k = 2{,}3$ *см сек*$^{-1}$, в 1 *M* KCl соответственно 0,78 и 2,9, а в 1 *M* KNO_3 0,15 и 6,3.

Г. Будов

63863. **О причинах перемещения металлов в ряду напряжений в расплавленных электролитах. Делимарский Ю. К.,** Ж. общ. химии, 1958, **28**, № 4, 1112—1117

Дискуссионная статья. К РЖХим, 1957, 22488. М. С.

63864. **Стандартизация измерений pH при температурах от 60 до 95° С. Бауэр, Бейтс** (Standards for pH measurements from 60° to 95° C. Bower Vincent E., Bates Roger G.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1957, 59, № 4, 261—264 (англ.)

Национальным бюро стандартов США рекомендована стандартизация измерений pH по нескольким основным точкам. В качестве этих основных точек приняты установленные ранее авторами значения pH серии буферных р-ров для интервала т-р от 0° до 60°. В дополнение приводятся значения pH этих буферных р-ров для интервала т-р до 95°. Обсуждается методика стандартизации шкалы pH, основывающаяся на измерениях э. д. с. элемента: $Pt(H_2)$ | стандартный буферный р-р, KCl, AgCl | Ag.

М. Шульц

63865. **Потенциометрическое измерение pH в сильнощелочных растворах с помощью нового щелочного стеклянного электрода. Глейхе** (Potentiometrische pH-Messung in stark alkalischen Lösungen mit einer neuen Hochalkali-Glaselektrode. Gleiche G.), Dtsch. Apoth.-Ztg, 1956, 96, № 45, 1073—1075 (нем.)

Предложены 3 типа стеклянных электродов (СЭ). Отмечено, что преимущества щел. СЭ состоят в расширении измерительной области в сторону более высоких pH и в возможности проводить измерения до ~ 100°. Сопротивление описанных СЭ 100—200 *Мом*. Показано, что такие СЭ особенно пригодны для изучения дистил. воды и р-ров, содержащих мало ионов. См. также РЖХим, 1958, 585.

М. Сурова

63866. **Теория стеклянного электрода. VII. Влияние посторонних ионов на натриевую и калиевую функцию стеклянных электродов. VIII. Переход стеклянных электродов от одной металлической функции к другим. Никольский Б. П., Шульц М. М., Пешехонова Н. В.,** Ж. физ. химии, 1958, **32**, № 1, 19—26; № 2, 262—269 (рез. англ.)

VII. Исследовано поведение в смешанных р-рах электролитов стеклянных электродов (СЭ), изготовленных из натриевых и калиевых алюмоборосиликатных стекол, с применением элемента без переноса: Ag | AgCl, M_ICl | стекло | M_ICl + M_{II}Cl, AgCl | Ag, в котором было изучено влияние на основную электродную функцию (ЭФ) стекла (натриевую или калиевую) ионов Li^+, Na^+ (или K^+), Pb^+, Cs^+, NH_4^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}. Отмечается, что основная ЭФ стекла может сохраняться не только при относительно малом содержании посторонних ионов, но и при их избытке. Установлено, что ионы располагаются в следующие ряды по уменьшающемуся влиянию на основную ЭФ: $H^+ > K^+ > Li^+ > Rb^+ > NH_4^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+}$ (для Na-стекла) и $H^+ > Na^+ > Li^+ > Ba^{2+} > Mg^{2+} > Ca^{2+}$ (для K-стекла).

VIII. Показано, что СЭ из Na-стекол переходят в р-рах KCl к полной K-функции, калиевые СЭ переходят в р-рах NaCl к Na-функции. Поведение СЭ в смешанных р-рах объяснено на основе представлений ионообменной теории. По эксперим. данным рассчитаны значения констант обмена ионов между стеклом и р-ром, количественно характеризующие влияние посторонних ионов на основную ЭФ стекла. Обсуждено влияние различных энергетич. факторов на поведение СЭ в смешанных р-рах. Сообщение VI см. РЖХим, 1955, 13660.

М. Шульц

63867. **Стеклянный электрод для определения активности иона натрия. Эйзенман, Рудин, Касби** (Glass electrode for measuring sodium ion. Eisenman George, Rudin Donald O., Casby James U.), Science, 1957, **126**, № 3278, 831—834 (англ.)

Исследовано поведение в смешанных р-рах электролитов стеклянных электродов (СЭ), изготовленных из стекол системы $Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2$. Указывается на возможность точного выражения зависимости потенциала СЭ от активностей ионов в их смешанных р-рах ур-нием: $E = E^0 + (RT/F)\ln\{(A^+)^{1/n_{AB}} + K_{AB} \times (B^+)^{1/n_{AB}}\}^{n_{AB}}$, где K_{AB}, n_{AB} — эмпирич. константы для данного сорта стекла и соответствующей пары ионов. Установлены области составов стекол, обладающих специфич. электродной функцией (водородной, натриевой, литиевой или калиевой) в смешанных р-рах, содержащих следующие пары ионов: $H^+ - Na^+$, $H^+ - Li^+$, $H^+ - K^+$, $Na^+ - K^+$. Для изготовления СЭ с Na-функцией рекомендуется стекло: Na_2O 11, Al_2O_3 18, SiO_2 71 (мол.%). Отмечается возможность получения СЭ со специфич. K-функцией в р-рах, содержащих ионы K^+ и Na^+. Обсуждаются перспективы применения СЭ для определения активностей ионов щел. металлов и возможности использования СЭ в биологич. средах. См. также РЖХим, 1956, 19480; 23098 и пред. реф.

М. Шульц

63868. **Исследование ионообменных свойств электродных стекол методом радиоактивных индикаторов. Моисеев В. В., Никольский Б. П.,** Вестн. Ленингр. ун-та, 1957, № 16, 69—84 (рез. англ.)

Изучено электродное поведение и ионообменные свойства стекол, обладающих металлич. функцией в широком интервале pH. Процесс поглощения ионов Na^+, K^+, Ag^+, Cs^+, Tl^+ и Sr^{2+} из р-ров натриевыми и калиевыми силикатными стеклами изучался с применением радиоактивных индикаторов. Результаты опытов свидетельствуют о двух стадиях процесса диффузии ионов в стекло: а) движение в измененном поверхностном слое и б) проникновение ионов в толщу стекла. Показано, что поглощение ионов Na^+, K^+, Ag^+, Tl^+ непрерывно возрастает во времени, и отмечается особое поведение ионов Cs^+, дающих предельное значение поглощения. Подтверждено, что в соответствии с представлениями ионообменной теории стеклянного электрода потенциал последнего связан с кол-вом поглощенных стеклом ионов (N_t) ур-нием $\varphi_t = a + b\lg N_t$. Высказано предположение о 3 типах ионообменных процессов, протекающих при взаимодействии стекла с р-ром: 1) ионообменное замещение в поверхностном слое стекла — поверхностный обмен (неустойчивый φ_t); 2) ионообменное замещение в поверхностном слое с последующим обменом в толще стекла — объемный обмен (устойчивый φ_t); 3) обмен однородных ионов между стеклом и р-ром (ток обмена).

М. Шульц

63869. **Электрометрия на бумаге. Жирнаускас** (Papierelektrometrie. Ziernauskas Jokubas), Chem. Techn., 1958, 10, № 3, 153—156 (нем.)

См. РЖХим, 1955. 21379: 1956, 6485.

63870. **Новый способ измерения поляризационной емкости и поляризационного сопротивления двойного слоя. Гнусин Н. П.,** Ж. физ. химии, 1958, **32**, № 3, 689—691 (рез. англ.)

Метод определения емкости двойного электрич. слоя основан на измерении падения напряжения переменного тока на сопротивлении двойного слоя и вклю-

ченного последовательно с ним эталонного сопротивления. Дальнейшее вычисление импеданса электрода и разделение емкостной и омич. составляющих производится графически (путем построения треугольника сопротивлений) в предположении, что эквивалентная исследуемому электроду схема представляет собой емкость и сопротивление, соединенные параллельно. Преимущества метода: быстрота измерений, что дает возможность исследовать нестационарные процессы; исключение сопротивления электролита и импеданса вспомогательного электрода; возможность применения плоских электродов большой площади; возможность измерений в широком диапазоне емкостей и сопротивлений. Результаты измерений описанным методом на Hg-электроде удовлетворительно согласуются с полученными по мостовому методу.
Ю. Плесков

63871. **К методике измерения емкости двойного электрического слоя на твердых электродах. Лейкис Д. И., Кабанов Б. Н.**, Тр. Ин-та физ. химии. АН СССР, 1957, вып. 6, 5—11

Описана методика измерения емкости *C* двойного электрич. слоя на твердых электродах (Э) с целью определения потенциала нулевого заряда $\varphi_н$. Измерение *C* проводилось в переменном токе при помощи импедансной компенсационной схемы. Э служил Pb-монокристалл в виде проволочки, одним концом вплавленной в стеклянный капилляр (поверхность Э $\sim 10^{-2}$ *см*²). Э предварительно восстанавливался путем сильной катодной поляризации, а затем выглаживался выдерживанием Э при $\varphi_н$. Полученные в 0,001, 0,01 и 0,1 н. H_2SO_4 кривые (*C*, φ) близки по форме к теоретическим, вычисленным по теории Штерна. Сделан вывод, что к твердым металлам применимы развитые ранее и подтвержденные в случае Hg представления о строении двойного электрич. слоя на границе Э — электролит. Специфика твердых Э связана с неоднородностью их поверхности, вызванной наличием микротрещин.
И. Киселева

63872. **Механизм реакции выделения водорода на поверхностях платины, серебра и вольфрама в кислых растворах. Бокрис, Аммар, Хак** (The mechanism of the hydrogen evolution reaction on platinum silver and tungsten surfaces in acid solutions. Bockris J. O'M., Ammar I. A., Huq A. K. M. S.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 7, 879—886 (англ.)

При 23 ± 2° в сернокислотных (0,2 н. H_2SO_4; 0,2 н. H_2SO_4 + 0,1 н. Na_2SO_4) и солянокислых (2,5—0,1 н. HCl) р-рах изучалась кинетика электролитич. выделения водорода (ЭВВ) на Pt-, As- и W-катодах. Характер предварительной обработки Pt-катодов (выдержка в газообразном H_2 при 600°; выдержка в атмосфере воздуха; анодная активация) оказывает влияние на параметры ЭВВ, в частности на коэф. наклона *b* прямых (η, lg*i*), плотность тока обмена i_0 и на стехиометрич. число ν. Для Pt, как правило, *b* = 0,028—0,030 *в* (после выдержки Pt на воздухе *b* = 0,054 *в*). Наиболее высокие и воспроизводимые значения i_0 ($\sim 1 \cdot 10^{-3}$ *а/см*²) наблюдаются после анодной активации Pt. При увеличении продолжительности предварительного электролиза i_0 растет и достигает предельного значения. Для As- и W-катодов кривые (η, lg*i*) имеют два различных наклона, равные соответственно 0,58—0,57 и 0,097—0,101 *в* для Ag и 0,06 и 0,105 *в* для W. Величины i_0 для Ag (2,7—2,8) $\cdot 10^{-1}$ и (4,4—8,4) $\cdot 10^{-7}$ *а/см*² и для W (7,8) 10^{-1} и $2{,}8 \cdot 10^{-6}$ *а/см*². Для активированного Pt-электрода ν = 1, для Ag ν = 1,2—0,95 и для W ν = 1,2. Анодная активация Pt объяснена механич. удалением примесей и их окислением. Величины *в* ≈ 2,303 (*RT/F*) согласуются с предположением, что скорость определяющей стадией является миграция атомов H вдоль поверхности электрода.
Н. Хомутов

63873. **Электрохимическое восстановление воды и ее ионов. I. II. Случай слабых кислот и буферных смесей. Купе** (Réduction électrochimique de l'eau et de ses ions. I. II. Cas des acides faibles et des mélanges tampons. Coupez Melle J.), Analyt. chim. acta, 1957, **16**, № 6, 582—591; **17**, № 3, 300—307 (франц.; рез. англ., нем.)

I. Измерены стационарные кривые катодной поляризации платинированного Pt-электрода в перемешиваемых р-рах 0,0005—0,1 *M* HCl и 0,001—0,1 *M* NaOH в атмосфере N_2 и H_2 и кривые анодной поляризации в 1 *M* NaCl, насыщенном H_2. Для объяснения совокупности результатов допущена возможность протекания двух быстрых электродных р-ций: $2H^+ + 2e \rightleftarrows H_2$ и $2H_2O + 2e \rightleftarrows H_2 + 2OH^-$, скорость которых, однако, значительно меньше скоростей прямой и обратной р-ций при диссоциации H_2O, так что вблизи электрода устанавливается хим. равновесие.

II. Сняты кривые анодной и катодной поляризации платинированного Pt-электрода в атмосфере H_2 или N_2 в буферных (ацетатные и фосфатные буферы + 1 *M* NaCl, pH 4,5—6,2) и слабокислых р-рах (0,003 и 0,006 *M* солянокислый пиридин; 0,0007 *M* HCl + 1 *M* NaCl; 0,09—0,099 *M* HBO_2 + 0,01—0,001 *M* $NaBO_2$ + 1 *M* NaCl). Все полученные кривые могут быть объяснены протеканием на электроде в изученной области pH электрохим. р-ции $2HA + 2e \rightleftarrows H_2 + 2A^-$, слагающейся из быстрой р-ции восстановления свободного H^+ и очень быстрых р-ций кислотно-основного равновесия, обеспечивающих хим. равновесие в непосредственной близости от электрода.
И. Зайденман

63874. **Поляризация пористых неоднородных катодов в процессе электровосстановления кислорода. Павленко** (Поляризація пористих неоднорідних катодів у процесі електровідновлення кисню. Павленко I. Г.), Доповіді АН УРСР, 1958, № 1, 49—54 (укр.; рез. русск., англ.)

На основании теории замедленного разряда при допущении об активированной адсорбции O_2 на поверхности катода выведено кинетич. ур-ние для процесса электровосстановления O_2 на неоднородных поверхностях при достаточно больших плотностях тока *I*. Снимались катодные поляризационные кривые в р-ре 2 н. H_2SO_4 на пористых Ag-электродах (Э) и на амальгамированных Ag-Э различной структуры в атмосфере H_2, O_2 и воздуха (газы продавливались сквозь поры Э). Эксперим. данные подтверждают справедливость теоретич. ур-ния. На Ag-Э различной пористости коэф. переноса α, найденный из наклона кривых (φ, lg *I*), остается постоянным для процесса электровосстановления O_2. После электролитич. амальгамирования Э небольшим кол-вом Hg для увеличения степени неоднородности поверхности, которое не изменяет заметно характер пористости Э, α уменьшается с 0,47—0,48 до 0,27—0,29; при дальнейшем увеличении кол-ва Hg α возрастает до 0,39. По мнению автора, характер пористости изученных Э не оказывает значительного влияния на кинетику восстановления O_2; определяющим фактором являются степень и характер неоднородности поверхности Э.
А. Хопин

63875. **О закономерностях катодного образования перекиси водорода. Павленко** (Про закономірності катодного утворення перекису водню. Павленко I. Г.), Доповіді АН УРСР, 1958, № 2, 204—209 (укр.; рез. русск., англ.)

На основе представления о замедленном разряде при катодном восстановлении (КВ) O_2 (см. пред. реф.) принят следующий механизм процесса образования H_2O_2 (I): $M_x(O_2)$ (адс.) + *e* = $M_x(O_2^-)$ (адс.); $M_x(O_2^-)$ (адс.) + $2H^+ + e = xM + H_2O_2$ (или M_x-

(O_2^-) (адс.) + H_2O + e = xM + HO_2^- + OH^-). Выведены ур-ния для скорости накопления I в р-ре, выхода по току и стационарной конц-ии I. При выводе учтены адсорбционные свойства поверхности катода, а также кинетика электровосстановления и каталитич. разложения I. Проверка полученных ур-ний проводилась при изучении КВ O_2 на перемешиваемом Hg- и пористом амальгамированном Ag-катодах в 2 н. H_2SO_4 при 18°. Вычисленные и опытные данные совпадают в пределах 3—4%. Р. Лазоренко-Маневич

63876. **Скорость и механизм электроокисления йодида. Джордан, Джавик** (Rate and mechanism of the electrooxidation of iodide. Jordan Joseph, Javick R. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 5, 1264 (англ.)

Изучено электроокисление J^- на конич. Pt-микроэлектроде в 0,1 *M* $HClO_4$. Показано, что анодный ток подчиняется ур-нию $i_a = -10^{-6}FAk''_{ox}(a)^2$, где k''_{ox} — гетерог. константа скорости (*см⁴/моль сек*), отнесенная к единице площади электрода, a — активность J^- на электродной поверхности. Из опытных данных определены k''_{ox} и k'_{red} (последняя отвечает обратному процессу $J_2 + 2e \rightarrow 2J^-$); при нормальном потенциале системы $(k_{ox}'')^\circ = 0{,}03$ *см⁴/моль сек*, $(K'_{red})^\circ = 60$ *см/сек*. С. Майрановский

63877. **Электрохимическое изучение ионообменников. Часть 24. Об электрофоретическом получении гидроокиси натрия и хлорида аммония с использованием ионообменников. Исибаси, Эмура** (Ishibashi Nobuhiko, Emura Noriaki), Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1957, 25, № 12, 626—630, E-133 (японск.; рез. англ.)

Исследован способ получения NaOH и NH_4Cl, в основе которого лежит р-ция $NaCl + NH_4OH \rightarrow NaOH + NH_4Cl$, осуществляемая электрофоретически при помощи ионообменной мембраны. При помощи спец. ячейки из пяти отделений, разделенных поочередно катионообменными и анионообменными мембранами, изучалось влияние плотности тока i и конц-ии NH_4OH на выходы по току (ВТ) NaOH и NH_4Cl. Измерялось напряжение E на зажимах ячейки; определена уд. электропроводность р-ров NH_4OH в приборе с Pt-электродами, разделенными мембраной из ионообменной смолы. ВТ растут с увеличением i, но не зависят от конц-ии NH_4OH. ВТ для NH_4Cl выше (до ~ 70%), чем для NH_4OH (до ~60%). Полученные р-ры NaOH содержат некоторые кол-ва NaCl и NH_4OH. Часть 23 см. РЖХим, 1958, 60335. Н. Хомутов

63878. **Анодные реакции. II. Механизм электросинтеза Кольбе. Вильсон, Липпинкотт** (Anodic reactions. II. The mechanism of the Kolbe electrosynthesis. Wilson Christopher L., Lippincott Willam T.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 17, 4290—4294 (англ.)

При 25° изучался электролиз водн. р-ров смесей CH_3CO_2K (I) и CH_3COOH (II), р-ров I в ледяной II, а также водн. р-ров смесей $C_2H_5CO_2K$ (III) и C_2H_5COOH (IV) с применением Pt-электродов и прямоугольного переменного тока различной частоты ν. В анодных газах методом абсорбционной ИК-спектрометрии определено содержание CO_2, C_2H_4 и CH_4 и вычислены их выхода по току (ВТ). Выведены и сопоставлены с опытными данными кинетич. ур-ния, связывающие ВТ продуктов анодного окисления с ν. Анодное окисление I + II в воде и I в ледяной II приводит к образованию C_2H_6. Медленной стадией этой р-ции, по-видимому, является мономолекулярный распад ацетооксирадикалов. Анодное окисление III + IV в воде ведет к образованию C_2H_4 (но не бутана). Медленной стадией этого процесса является р-ция 2-го порядка взаимодействия оксипропионовых радикалов. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 63204. Н. Хомутов

63879. **Изучение анодных реакций. 3—4. Изучение механизма образования перхлоратов при электролитическом окислении солей хлорноватой кислоты (2—3). Аояги, Сугино** (Aoyagi Shigeru, Sugino Kiichiro), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 7, 1009—1020 (японск.)

3—4. В соответствии с результатами полярографич. исследования (сообщение 2, РЖХим, 1958, 7323) изучен электролиз р-ров $NaClO_3$ при заданном потенциале, соответствующем образованию на аноде $NaClO_4$. Для получения высоких выходов по току необходимо применять конц. р-ры $NaClO_3$, сохраняя определенное соотношение воды и солей в процессе электролиза. Максим. выход по току $NaClO_4$ 80%. Анодные полярографич. кривые $NaClO_3$ и $NaClO_4$ одинаковы, однако высота волны во 2-м случае больше. С ростом конц-ии $NaClO_4$ от 3,6 до 9,2 *M* высота волны уменьшается; при увеличении т-ры (17—47°) волна возрастает. При низких конц-иях $NaClO_4$ до 1 *M* волна не образуется, однако при использовании в этом случае р-ра 4 молей диоксана в 1 *л* воды получена обычная волна. На основании этих результатов и расчета энергии активации (5,3 *ккал*) сделан вывод, что предельный ток волны представляет собой диффузионный ток воды за счет разряда ионов OH^-. Высота волны зависит от природы катиона, выход по току $NaClO_4$ повышается в ряду $K^+ < Na^+ < \frac{1}{2}Ba^{2+} < Li^+$, который соответствует степени гидратации катионов. Л. Яновская

63880. **Изучение возможностей снижения потребляемой мощности в ртутных ячейках для электролиза хлорида натрия. Часть I. Теоретическое напряжение разложения хлорида натрия при электролизе с ртутным катодом. Сугино, Аоки** (Sugino Toshiyukikx, Aoki Kiyoshi), Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1957, 25, № 10, 527—531, E-111 (японск.; рез. англ.)

Термодинамическим методом с использованием некоторых упрощений выведено ур-ние $E = 3{,}371 - (3{,}98 + 3{,}97\lg a_{\pm} - 2{,}65C - 1{,}98\lg C) \cdot 10^{-4}\,T$, устанавливающее зависимость теоретич. напряжения разложения хлорида натрия E (в *в*) от т-ры T °К, от средней активности NaCl $a_{\pm}$ и от весового % Na (C) в амальгаме. Ур-ние пригодно в интервале конц-ий NaCl от 0 до насыщ. р-ра, C от 0 до 0,551%, при т-рах 0—98° С. Приведено номографич. изображение ур-ния, а также даны номограммы для расчета $a_{\pm}$ NaCl при различных конц-иях NaCl и т-рах. Н. Хомутов

63881. **К теории совместного разряда катионов на катоде и методы изучения их совместного разряда. Баймаков Ю. В.**, Тр. Ленингр. политехн. ин-та, 1957, № 188, 162—172

Систематизированы теоретич. соображения по совместному разряду катионов (СРК). Предложен расчетно-аналитич. метод изучения СРК, основанный на определении веса выделившегося в результате электролиза при постоянном потенциале E металла и позволяющий строить поляризационные кривые (ПК) разряда более отрицательного иона при совместном разряде с более положительными ионами. Возможности метода рассмотрены на примере электролиза 0,5 н. $Hg_2(NO_3)_2$ + 1 н. $Cu(NO_3)_2$ с Hg-катодом. На основании эксперим. данных построены частные анодная и катодная ПК для Cu. Показано, что отношение i_1/i_2 (i_1 и i_2 — скорости выделения Cu и Hg при заданном E), полученное на основании сравнения ПК, снятых отдельно для Cu и Hg, отличается на 2—4 порядка от полученного по указанному методу. Для определения весьма малых кол-в металлов, переходя-

щих в катодный осадок, использованы радиоактивные изотопы; в сочетании с полярографич. методом это позволило изучить кинетику перехода примесей более отрицательного металла в катодный осадок; в частности, изучено выделение Co на Hg-электроде из р-ра 0,0038 н. $CoSO_4$ + 0,001 н. $CuSO_4$ при различных постоянных *E*. Г. Тедорадзе

63882. **Исследование циркуляции электролита, возникающей при электролизе расплавленных солей, на модели с водным раствором. Бухбиндер А. И.,** Тр. Ленингр. политехн. ин-та, 1957, № 188, 115—143

При электролизе расплавов выход по току определяется скоростью переноса части катодно-выделенного металла к аноду, которая зависит от характера и скорости циркуляции (СЦ) электролита. Методом анализа размерностей выведены условия моделирования электролизера с расплавленным электролитом. Установлено соотношение плотностей тока *i*, которые при одинаковых формах и размерах натуры и модели, а также при одинаковых кинематич. вязкостях создают одинаковую СЦ. Построены стеклянные ячейки с р-ром H_2SO_4, моделирующие лабор. электролизер для расплавленного $PbCl_2$ в двух вариантах: с направляющей перегородкой и без нее. СЦ измерялась по наблюдаемому через микроскоп отклонению стеклянной нити. Измерены скорости потока в разных точках моделей при *i* от 0,1 до 1 *а/см²* и построены поля СЦ. Установлена зависимость средней скорости потока от *i* и от объема выделяющегося в 1 сек. газа и показана роль перегородки в движении жидкости. В. М.

63883. **Исследование анодного процесса при электролизе криолито-глиноземного расплава. Машовец В. П., Ревазян А. А.,** Тр. Всес. алюмин.-магн. ин-та, 1957, № 39, 288—306

Э.д.с. цепи $Al \mid Na_3AlF_6, Al_2O_3 \mid O_2$, Pt отвечает свободной энергии образования Al_2O_3; когда катодом служит CO_2, Pt, или O_2, C, или CO_2, C, то э.д.с. обусловлена р-цией $4Al + 3CO_2 \rightarrow 2Al_2O_3 + 3C$ и, следовательно, CO_2 является потенциалопределяющим в-вом. Видоизмененным методом снятия поляризационных кривых, а также непосредственным измерением потенциала графитового анода показано, что перенапряжение состоит из двух частей: безинерционной и инерционной; первая объяснена процессами в жидкостной части двойного электрич. слоя, вторая — замедленным разложением промежуточных хемисорбционных окислов на графите. Предполагается, что углерод участвует в процессе непосредственно, как электромоторноактивный материал, образуя в промежуточных стадиях положительные ионы в решетке графита. При низких плотностях тока *i* кислород разряжается на наиболее активных участках, образуя CO_2; с повышением *i* в процесс вовлекаются менее активные участки анода, где возникают промежуточные окислы, разлагающиеся на CO_2 и CO. При очень высоких *i* электрод пассивируется, наступает анодный эффект и потенциал достигает значений, достаточных для разряда фтора с образованием CF_4. В. Машовец

63884. **Исследование кинетики электродных процессов, протекающих на металлах, растворяющихся в кислотах. I. Железо. Дурдин Я. В., Кравцов В. И.,** Вестн. Ленингр. ун-та, 1957, № 22, 131—147 (рез. англ.)

Измерялись быстрые катодные поляризационные кривые (ПК) (φ, lg*i*) и осциллографич. кривые включения и выключения тока (РЖХим, 1957, 37289) на Fe-армко в 2 н. H_2SO_4 при 25°. Включение каждого нового значения *i* (до $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ *а/см²*) в процессе снятия ПК производилось от $i = 0$. ПК прямого и обратного хода при перенапряжении $\eta > 100$ *мв* совпадают (в отличие от ПК при $\eta < 100$ *мв*), линейны и имеют наклон $b = 100$ *мв*. С помощью рассчитанных из осциллографич. кривых емкостей двойного слоя на Fe показано, что рост тока саморастворения Fe со временем нахождения Fe в р-ре связан с изменением истинной поверхности Fe. Несовпадение кривых выключения тока с теоретически ожидаемыми при предположении о замедленном разряде H^+ объяснено накоплением атомарного H. Предполагается, что при малых η следует принять одновременно и замедленный разряд H^+ и замедленный отвод H от поверхности Fe. Г. Флорианович

63885. **Катодная поляризация при осаждении серебра из цианистых и йодидных растворов. Измайлов А. В.,** Научн. докл. высш. школы. Химия и хим. технол., 1958, № 1, 23—27

Методом изучения влияния т-ры на скорость электролиза, вязкость и электропроводность (РЖХим, 1958, 43911) исследован механизм катодного процесса при электроосаждении Ag из цианистых и йодидных р-ров при 20—50°. Установлено, что зависимость ($\lg I$, $1/T$) при $\Delta E = \text{const}$ (ΔE — поляризация (П) электрода) является линейной, причем угол наклона прямых зависит от природы комплексообразователя и величины ΔE. Вычисленные энергии активации *A*(эф.) составляют 18—4 *ккал/моль*. При низких ΔE величины *A*(эф.) наибольшие, при увеличении ΔE *A*(эф.) снижается до определенной величины и больше не меняется. Предполагается, что при низких ΔE процесс электролиза лимитируется хим. П из-за замедленного распада комплексных ионов, а при высоких ΔE — скоростью диффузии комплексных ионов к электроду. Результаты исследования концентрационной П температурным методом и путем измерения зависимости вязкости электролита от т-ры совпадают. З. Соловьева

63886. **Катодная поляризация при осаждении меди из цианистых и роданистых растворов. Измайлов А. В.,** Научн. докл. высш. школы, Химия и хим. технол., 1958, № 1, 28—31

Изучен механизм катодных процессов при электроосаждении Cu из цианистых и роданистых электролитов при 20—60° описанным ранее методом (см. пред. реф.). При $\Delta E = \text{const}$ соблюдается линейная зависимость $\lg I$ от $1/T$, причем угол наклона этих кривых зависит от природы комплексного иона и ΔE. Значения *A*(эф.) лежат в интервале 31—4 *ккал/моль*; *A*(эф.) наибольшие при низких ΔE и уменьшаются с повышением ΔE до определенного предела (4 *ккал/моль*). Высказывается предположение о хим. поляризации (П) при электроосаждении Cu при низких ΔE и концентрационной П при высоких ΔE, когда *A*(эф.) перестает зависеть от *E*. Поляризационные кривые (*E*, *I*), снятые быстрым методом, подтверждают отсутствие концентрационной П в области *I* от 0 до 5 *а/дм²*. З. Соловьева

63887. **Поляризация при электроосаждении сурьмы из кислых и щелочных растворов. Мирзакаримов А. М., Цыганов Г. А.,** АзССР Фанлар Акад. ахбороти. Химия фанлари сер., Изв. АН УзССР, Сер. хин. н., 1957, № 4, 31—39 (рез. узб.)

Методом поляризационных кривых (ПК) исследовался механизм электроосаждения (ЭО) Sb из 3,68, 4,34 и 6,90 н. HCl, а также из 2,5 и 5 н. NaOH и KOH при 30, 50 и 70°. Показано, что ЭО Sb происходит в результате разряда ионов SbO^+ (при невысокой конц-ии HCl), комплексных ионов типа $SbCl_4^-$ и $SbCl_6^{3-}$ (при высоких конц-иях HCl) или всех указанных ионов одновременно. Гистерезис ветвей ПК прямого и обратного хода объяснен понижением конц-ии HCl в прикатодном слое. При ЭО Sb из щел. р-ров происходит разряд ионов SbO_2^-. Поляризация при ЭО Sb как из кислых, так и из щел. р-ров имеет концентрационный характер. Отмечается, что процесс ЭО Sb из щел. р-ров является более стабильным, а качество

осадков более постоянным, чем в случае ЭО из кислых р-ров. Н. Михайлов

63888. **О процессах, вызываемых изменением кислотности среды и добавками фурфурола при электроосаждении кадмия из сернокислых растворов. Матулис Ю. Ю., Бодневас А. И.** Тр. АН ЛитССР, 1958, Б1(13), 21—37 (рез. лит.)

Изучено электроосаждение Cd из сернокислых р-ров в зависимости от плотности тока, кислотности электролита и добавок фурфурола (I). С увеличением кислотности р-ра предельный ток i(пред.) значительно уменьшается и потенциал электрода E в процессе электролиза медленнее уменьшается после достижения максимума. В неподкисленных р-рах образуются губчатые рыхлые осадки с большим включением $Cd(OH)_2$, а при подкислении получаются плотные осадки с меньшим включением $Cd(OH)_2$. Снижение i(пред.) при подкислении связывается с вытеснением ионов Cd^{2+} ионами H^+ из прикатодного слоя. Улучшение качества Cd-осадков и увеличение устойчивости E вызывают добавки I в подкисленный р-р. Показано, что I восстанавливается в прикатодном слое с образованием колл. продукта, влияющего на поляризацию и качество осадка. Высказывается мнение, что эти продукты образуют адсорбционную пленку, замедляющую разряд ионов Cd^{2+}, и препятствуют переходу частиц $Cd(OH)_2$ из состояния золя в гель, являясь защитным коллоидом. Периодич. колебания E, наступающие вблизи i(пред.), связываются с образованием сплошной адсорбционной пленки на поверхности катода, непроницаемой для ионов Cd^{2+}, что вызывает резкое увеличение E. Молекулярный H_2, накапливающийся под пленкой, периодически разрывает ее и перемешивает прикатодный слой, что приводит к падению E до первоначального значения. З. Соловьева

63889. **К вопросу электроосаждения хрома из растворов хромовой кислоты на вращающихся катодах. Матулис Ю. Ю., Мицкус М. А.,** LietTSR Mokslu Akad. darbai. Тр. АН ЛитССР, 1958, Б1(13), 39—53 (рез. лит.)

Изучена катодная поляризация при электролизе р-ров хромовой к-ты на вращающихся Cu-катодах (до 14 об/мин.) в зависимости от конц-ии CrO_3 и отношения конц-ий $CrO_3 : H_2SO_4$, а также от скорости вращения катода. Установлено, что на покоящемся Cu-катоде поляризационная кривая (ПК) (E, i) в разб. р-рах CrO_3 имеет 5 явно выраженных участков, а в р-рах средней конц-ии 3. Вращение катода не влияет на положение первой ветви ПК, где происходит восстановление Cr^{6+} до Cr^{3+}, но повышает величину i (i (пред.)), при которой происходит скачок E в отрицательную сторону и начинается выделение H_2 и металлич. Cr. Повышение конц-ии H_2SO_4 сильно увеличивает, а увеличение конц-ии CrO_3 уменьшает i(пред.). При одновременном увеличении конц-ии H_2SO_4 и CrO_3 (при постоянном их соотношении) i(пред.) проходит через максимум. Предполагается, что восстановление Cr^{6+} до Cr^{3+}, начинающееся при малых i, вызывает изменение среды в прикатодном слое, уменьшение конц-ии ионов H^+ и гидролиз образующихся Cr^{3+}. Появляющиеся колл. частицы адсорбируются на поверхности катода и образуют сплошную пленку, вызывающую сдвиг E в отрицательном направлении. Повышение конц-ии H_2SO_4 и скорости вращения катода задерживает образование колл. пленки на катоде, которая поддерживает E на необходимом для выделения металлич. Cr уровне и способствует образованию блестящих осадков Cr. З. Соловьева

63890. **Саморастворение и анодное поведение магния. Комиссарова В. С.** В сб.: Коррозия и защита металлов. М., Оборонгиз, 1957, 289—310

Изучено растворение Mg при анодной поляризации (АП) в 0,25 и 0,5 н. HCl и 5%-ном р-ре NaCl. Для сопоставления полученных результатов исследовалось также поведение Al при АП в 0,5 н. NaOH. Измерялась скорость выделения газа на аноде (А) в зависимости от плотности тока i; определялись весовые потери А при прохождении постоянного кол-ва электричества при различных i; анализировался электролит и газ, выделяющийся на А, и определялся хим. состав пленок на А; снимались анодные поляризационные кривые. При АП Mg в 0,25 н. HCl при очень малых i (1,5—10 *ма/см²*) скорость выделения H_2 на Mg при АП больше скорости выделения H_2 при саморастворении Mg (отрицательный разностный эффект (РЭ)); при i 10—100 *ма/см²* скорость выделения H_2 при АП ниже скорости выделения H_2 при саморастворении (положительный РЭ); при $i > 100$ *ма/см²* скорость выделения H_2 при АП пропорциональна i. Аналогичные закономерности наблюдаются при АП Al в 0,5 н. NaOH. Сделан вывод, что отрицательный РЭ на Mg и Al может иметь место лишь при АП малыми i (меньше плотности тока саморастворения) при условии наличия на поверхности электрода защитной пленки, неустойчивой в данном электролите. Я. Матлис

63891. **Применение метода двух электродов для различения концентрационной и химической поляризации. Горбачев С. В., Гусев Н. И.,** Ж. физ. химии, 1958, 32, № 2, 374—379 (рез. англ.)

Описан метод изучения природы поляризации (П) в процессах электрохим. растворения металлов, основанный на сопоставлении поляризационных кривых, полученных с применением электродов двух типов: *а*) горизонтально расположенная спираль с перпендикулярным к ее плоскости направлением тока, *б*) пластинка, расположенная в вертикальной плоскости перпендикулярно направлению тока. Если П химическая, то при одинаковых плотностях тока i величина П $\Delta\varphi$ одинакова для обоих электродов, а если П концентрационная, то $\Delta\varphi$ различна на обоих электродах, что объяснено различными условиями конвекции р-ра на двух электродах. Метод применен к изучению анодного растворения в р-рах: 0,05 *M* $CuSO_4$ (I) и 0,05 *M* $CuSO_4$ + 4,0 *M* H_2SO_4 (**II**) при 20—70°. Для р-ра I зависимости $\lg i$ от $1/T$ линейны при постоянных $\Delta\varphi$. Вычисленные из этих зависимостей энергии активации A составляют 4,7—5,7 для электрода *а* и 5,9—6,6 *ккал/моль* для электрода *б* и не зависят от $\Delta\varphi$. Для II зависимости $\lg i$ от $1/T$ также линейны; в этом случае значения A зависят от $\Delta\varphi$ и для обоих электродов составляют 11,9 ($\Delta\varphi = 20$ *мв*) и 9,1 *ккал/моль* ($\Delta\varphi = 60$ *мв*). В соответствии с теорией С. В. Горбачева в I П является концентрационной, а в II — химической. Такой же вывод сделан на основании изучения природы П в этих р-рах вышеописанным методом двух электродов. Н. Хомутов

63892. **Влияние формы и величины поверхности электрода на поляризацию при анодном растворении меди. Горбачев С. В., Гусев Н. И.,** Ж. физ. химии, 1958, 32, № 1, 188—193 (рез. англ.)

При 20° методом поляризационных кривых (I, $\Delta\varphi$) изучалась кинетика анодного растворения Cu в электролитах: (0,05 *M* $CuSO_4$ + 4 *M* H_2SO_4 (I) и 0,05 *M* $CuSO_4$ (II)) при применении анодов различной формы, различно расположенных в ячейке: 1) проволочки различной длины, расположенной вертикально, 2) проволочной спирали с различной величиной поверхности, расположенной горизонтально, и 3) пластинки, расположенной вертикально. Для электролита II при I = const с увеличением поверхности электрода величина $\Delta\varphi$ растет в случае 1 и уменьшается в случаях 2 и 3. Для электролита I во всех случаях $\Delta\varphi$ одинаковы при одинаковых I. Авторы считают, что в II поляризация является концентрационной, а в I химиче-

ской. Влияние формы и расположения электрода на величину анодной поляризации Cu в электролите I рассматривается как результат различных условий конвекции на этих электродах Н. Хомутов

63893. **Влияние температуры и концентрации раствора на содержание аниона электролита ванны в анодной окисной пленке, найденное методом меченых атомов. [Сообщ. VII]. Богоявленский А. Ф., Ведерников А. П.,** Ж. прикл. химии, 1958, 31, № 2, 310—311

С ростом конц-ии H_2SO_4 от 2 до 20 вес.% содержание аниона SO_4^{2-} в анодно-формированной пленке Al_2O_3 возрастает только на 2—2,5%, тогда как с ростом т-ры от 10 до 60° кол-во ионов SO_4^{2-} в анодной пленке значительно уменьшается, по-видимому, за счет уменьшения кол-ва структурно-связанных ионов, входящих в состав колл. мицелл анодной пленки. Сообщение VI см. РЖХим, 1958, 60359. В. Иванов

63894. **Анодное поведение металлов. III. Железо в растворах фосфорной кислоты. Камецкий, Зембура. IV. Медь в растворах гидроокиси натрия. Зембура** (Anodowe zachowanie się metali. III. Zelazo w roztworach kwasu fosforowego. Kamecki Julian, Zembura Zdzisław. IV. Miedź w roztworach wodorotlenku sodowego. Zembura Zdzisław), Roczn. chem., 1957, **31**, № 1, 185—195; № 2, 627—635 (польск.; рез. англ.)

III. Исследовалась анодная пассивация Fe и стали в 1, 3, 20 и 40 н. H_3PO_4, а также в 20 н. H_3PO_4, содержащей 1 и 2 *моль/л* Fe при 20°. В случае более разб. р-ров H_3PO_4 наблюдается гистерезис анодных поляризационных кривых (ПК); в конц. р-рах H_3PO_4 гистерезис отсутствует и в широком интервале потенциалов анода (V) плотность тока I не меняется. Рост кол-ва Fe, растворенного в электролите, не изменяет форму ПК. В 20 и 40 н. H_3PO_4 возможна электрополировка Fe и стали в условиях, соответствующих возрастающей части ПК в области выделения O_2. Предполагается, что пассивация обусловлена р-циями типа $M + 2OH^- \to MO + H_2O + 2e$. Различие формы ПК в р-рах H_3PO_4 разной конц-ии объяснено различной скоростью растворения слоя окиси в к-те. Полученные результаты свидетельствуют о возможности защиты Fe и стали при работе в р-рах H_3PO_4 от коррозии посредством анодной поляризации.

IV. Сделана попытка выяснить механизм р-ций, приводящих к пассивации Cu в р-рах NaOH (1,00; 4,52 и 12,88 н.), на основании результатов измерения анодных ПК при электролизе с заданным напряжением, а также кривых зависимости V_A от продолжительности t электролиза при $I = \text{const}$. Кривые (I, V_A) имеют сходную форму для всех р-ров NaOH. Можно выделить 4 участка на кривых (I, V_A) и (V_A, t); два первых соответствуют аноду в активном состоянии, третий — пассивации анода, четвертый — выделению O_2. Предполагается, что пассивация вызвана не $Cu(OH)_2$, а слоем CuO. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 35551. A. Fuliński

63895. **Явления деполяризации на биметаллических электродах. II. Маху, Фуад** (Über Depolarisationserscheinungen an bimetallischen Elektroden. II. Machu Willi, Fouad M. G.), Werkstoffe und Korrosion, 1956, 7, № 12, 723—731 (нем.; рез. англ., франц.)

В продолжение работы, опубликованной ранее (сообщение I, РЖХим, 1957, 50860) методом поляризационных кривых исследовалось влияние деполяризаторов (Д): малеиновой к-ты, хинона, H_2O_2 и Cr^{3+} — на перенапряжение водорода (η) на Cu, Zn, Pb, платинированной Pt и на биметаллич. электродах, полученных электроосаждением металла на Zn или Pb, Zn-Cu (от 10 : 1 до 1 : 20), Cu-Pb (1 : 1), Zn-Ni (10 : 1), Pb-Pt (от 5 : 1 до 1 : 1) — в ацетатных буферных р-рах и в 1 н. H_2SO_4. В присутствии Д η снижается. Скорость восстановления Д лимитируется его диффузией к электроду. Сделан вывод о сходстве механизмов процессов восстановления на чистых и биметаллич. электродах. Г. Флорианович

63896. **Изучение окислительно-восстановительных систем. I. Обратимая система Fe^{3+}—Fe^{2+}. Вербек, Экхаут** (Study of oxidation-reduction systems. I. Reversible system Fe^{3+}—Fe^{2+}. Verbeek F., Eeckhaut J.), Bull. Soc. chim. belges, 1958, 67, № 1-2, 64—90 (англ.)

Путем длительных измерений (до 1 месяца) потенциала без тока (E) и снятия полярограмм исследовано поведение системы Fe^{3+}—Fe^{2+} на вращающемся (600 об/мин) и неподвижных Pt-электродах в 0,2 н. р-рах $HClO_4$, HNO_3, HCl и H_2SO_4, а также в 1 н. H_3PO_4 и 1 н. CH_3COOH при 20° в атмосфере воздуха и N_2. Конц-ии Fe менялись от 10^{-1} до 10^{-7} н., отношение $Fe^{3+} : Fe^{2+}$ — от 1000 до 10^{-3}. Показано, что ур-ние Нернста хорошо выполняется вплоть до конц-ии Fe 10^{-5}—10^{-6} н.; отклонения при низких конц-иях Fe зависят от природы к-ты, pH и присутствия H_2. А. Чемоданов

63897. **Поляризация обратимых окислительно-восстановительных систем ферро-феррииоиы. Хачатурян О. Б., Горбачев С. В.,** Научн. докл. высш. школы. Химия и хим. технол., 1958, № 1, 19—22

Методом поляризационных кривых (I, ΔE) при т-рах 20, 40, 60 и 80° в р-рах $FeSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 0{,}1$ н. H_2SO_4 (суммарные конц-ии солей 0,01; 0,1 и 0,5 M) изучалась кинетика анодных и катодных процессов на проволочных Pt-электродах без перемешивания и при перемешивании. При $\Delta E = \text{const}$ зависимости [$\lg I$, $(1/T)$] линейны как для катодных, так и для анодных процессов (для ΔE в интервале 25—150 *мв*); энергия активации равна 6—7 *ккал/моль*. Отмечается, что энергии активации для электропроводности и для вязкости, вычисленные из опытных данных, в тех же условиях имеют соответственно значения: 2,0—2,3 и 3,5 *ккал/моль*. Н. Хомутов

63898. **Электролиз обратимой окислительно-восстановительной системы до температуры 200° С. Горбачев С. В., Мильчев В. А.,** Научн. докл. высш. школы. Химия и хим. технол., 1958, № 1, 17—18

При 20—200° сняты катодные и анодные поляризационные кривые (I, ΔE) в водн. р-рах 0,5 *Мл* $FeSO_4$ + 0,5 *Мл* $Fe_2(SO_4)_3$ + 2,0 *Мл* H_2SO_4 с Pt-электродами. Зависимости [$\lg I$, $1/T$)] при $\Delta E = \text{const}$ линейны как для катодных, так и для анодных процессов (для ΔE от 20 до 300 *мв*); эффективная энергия активации не зависит от ΔE и составляет для катодного процесса 3550 *ккал/моль* и для анодного процесса 3110 *ккал/моль*. Сделан вывод, что наблюдаемая в этой системе поляризация имеет концентрационную природу. Н. Хомутов

63899. **Зависимость скорости электролиза от состава обратимых окислительно-восстановительных систем. Горбачев С. В., Хачатурян О. Б.,** Ж. физ. химии, 1957, 31, № 11, 2526—2533 (рез. англ.)

Методом поляризационных кривых (I, ΔE) при т-рах 25, 40, 60, 80° (±0,05°) изучалась кинетика анодных и катодных процессов на проволочных Pt-электродах в водн. р-рах $K_3Fe(CN)_6 + K_4Fe(CN)_6$ с общими конц-иями солей 0,1 и 0,3 M, но с различным соотношением окисленной и восстановленной форм. При постоянной суммарной конц-ии солей и при $\Delta E = \text{const}$ кривые, выражающие зависимость I от конц-ии одной из этих солей, имеют максимум и описываются ур-нием, выведенным авторами на основе предположения о диффузионной природе поляризации в изученной системе. Зависимости $\lg I$ от $1/T$ для различных ΔE

(от 0,01 до 0,06 *в*) линейны и энергия активации составляет 4 ± 0,3 *ккал/моль*. Сделан вывод, что для изученной системы поляризация является концентрационной.
Н. Хомутов

63900. О механизме явлений кислородной деполяризации. Красильщиков А. И., Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-та азотн. пром-сти, 1957, вып. 7, 269—291; Ж. физ. химии, 1957, 31, № 12, 2706—2710 (рез. англ.)

Изложены опубликованные ранее автором и сотрудниками результаты изучения катодного восстановления (КВ) O_2 на Ag и Au, а также на Pt и Pd и обсужден механизм КВ O_2. Отмечается, что катодный и анодный процессы O_2-электрода, как правило, протекают через отличные друг от друга промежуточные стадии и радикалы (HO_2 и OH), что исключает возможность установления микроскопич. равновесия. Подобное равновесие может быть осуществлено в щелочи в присутствии H_2O_2. Обсужден механизм возникновения питтингов при коррозии металлов в присутствии O_2. На поверхности раздела металл — р-р всегда имеются значительные мгновенные разности потенциала $\Delta\varphi$, обусловленные тепловыми флуктуациями заряда в двойном ионном слое. Приводится расчет флуктуаций φ для случая равновесного электрода (Э). На поверхности Э возникают более длительные и устойчивые $\Delta\varphi$ в тех случаях, когда сила тока на Э практически не зависит от φ (напр., при диффузионном протекании электродного процесса или при недостаточной и неустановившейся пассивации Э). В этих случаях происходит зарождение очагов местной коррозии. Дальнейшее автокаталитич. развитие этих очагов связано с образованием бугорка из продуктов коррозии и с явлениями дифференциальной аэрации (ДА). Токи ДА обусловлены, по мнению автора, полярным характером адсорбционной связи кислорода с металлом (адсорбция в виде ионов O_2^-). Ионы O_2^- при адсорбции вытесняют часть электронов из поверхностного электронного газа; оставшиеся электроны занимают более низкие электронные уровни. Таким образом, на более аэрированном участке поверхностные электроны находятся на более низких энергетич. уровнях. Очевидно свободные поверхностные электроны будут стремиться перетекать от менее аэрированного участка к более аэрированному, а возникающие при этом токи ДА представляют собой квантовый эффект.
А. Красильщиков

63901. Полярографический метод. Тенго (La polarographie en manipulations. Tingaud), Bull. Union physiciens, 1958, 52, № 439, 344—357 (франц.)

Обзор.
В. Л.

63902. Об аномальном полярографическом восстановлении некоторых анионов. III. Кривые ток — время для иона тетрахлороплатината (2+). Кивало (On the anomalous polarographic reduction of certain anions. III. Current-time curves of tetrachloroplatium (II) ion. Kivalo P.), Suomen kem., 1957, 30, № 11, B209—B214 (англ.)

Для выяснения механизма электровосстановления анионов, дающих минимумы на полярограммах, снимались кривые (i, t) во время роста Hg-капли при постоянных потенциалах (соответствующих минимумам на полярограммах данного аниона) в р-рах 0,25 *мМ* $PtCl_4^{2-}$ + 1 *М* NaCl, 0,25 *мМ* $S_2O_8^{2-}$ + 0,01 *М* NaCl и 0,2 *мМ* $PtCl_6^{2-}$ + 0,1 *М* NaCl. При этом в цепь, имеющую сопротивление 20 *ком*, дополнительно последовательно включалось 100 *ком*. По мнению автора, наличие пиков на (i, t)-кривых подтверждает предложенный ранее (РЖХим, 1956 54069) каталитич. механизм восстановления анионов, обладающих окислительными свойствами. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 20791.
Г. Флорианович

63903. Полярографическое исследование комплексообразования меди с некоторыми диоксибензойными кислотами и многоатомными фенолами. Гороховский В. М., Левин Я. А., Уч. зап. Казанск. ун-та, 1957, 117, № 2, 188—192

В продолжение работ (РЖХим, 1956, 12647, 12649, 15828) с целью установления связи между строением ароматич. адденда (А) и его склонностью комплексообразованию полярографически изучены комплексы (К) Cu (2+) с β-резорциловой к-той (I) и протокатеховой к-той (II), а также испытаны в качестве А многоатомные фенолы (МФ): гидрохинон, резорцин, пирогаллол, флороглюцин и оксигидрохинон. К Cu (2+) и I дают 3 волны (В); из зависимости $E_{1/2}$ 1-й и 2-й В от pH оценены константы нестойкости (pK_1 11,8 и pK_2 21,25) и координационные числа обоих К (1 и 2 соответственно). К Cu (2+) с II дает лишь одну В. МФ не образуют К с Cu (2+).
С. Майрановский

63904. Влияние белков на полярографическое поведение металлов и их соединений с 2,3-димеркаптопропанолом. Зуманова, Тейзингер, Зуман (Vliv bílkovin na polarografické chování kovů a jejich sloučenin s 2,3-dimerkaptopropanolem. Zumanová R., Teisinger J., Zuman P.), Chem. zvesii, 1957, 11, № 9, 517—527 (чешск.; рез. русск., нем.)

Волны Au, Ag, Hg, Cu, Sb, Bi, Zn, Cd и Pb в цитратном буферном р-ре (pH 6,3) при добавлении альбумина (I) снижаются, причем зависимость $i_{пр}$ от конц-ии I экспоненциальная. Эти данные объясняются комплексообразованием металлов (М) с I; при этом комплексы Au, Ag, Hg и Bi не восстанавливаются и волны этих М в присутствии I исчезают, тогда как комплексы Cu, Cd и Pb восстанавливаются и их волны снижаются при добавлении I до некоторого предельного значения, определяемого коэф. диффузии этих комплексов. Одновременно проявляется адсорбционное торможение процесса, на что указывает характер зависимости $i_{пр}$ сниженных волн от высоты резервуара Hg и снижение волны Cu только в ограниченной области потенциалов (седловинное). При добавлении I к р-рам комплексов М с 2,3-димеркаптопропанолом (II) волны М также снижаются, но только вследствие адсорбционного торможения. I не влияет на анодную волну II. При добавлении II к р-рам, содержащим М и I, происходит освобождение М из комплексов с I, так как комплексы М с II значительно прочнее.
С. Жданов

63905. Полярография гистидиновых комплексов Co(2+) и Co(3+). Ясельский (The polarography of histidine complexes of cobalt (II) and cobalt (III). Jaselskis Bruno), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 6, 1283—1285 (англ.)

Изучено полярографич. поведение дигистидинатов Co(2+) (I) и Co(3+) (II), а также комплексов Co(2+) с метиловым эфиром гистидина (III) и гистамина (IV). В буферных слабощел. р-рах I дает анодную и 2 катодные волны; на второй из них имеется максимум, высота которого зависит от конц-ий Co(2+), гистидина (V) и pH. Анодная волна I вместе с катодной волной II отвечают обратимой системе II + $e \rightleftarrows$ I; логарифмич. график этих волн имеет наклон ~ 62 *мв*. При низких pH их $E_{1/2}$ с ростом pH и конц-ии V становится отрицательнее; при pH ≥ 7,7 $E_{1/2} = -0{,}205$ *в* (насыщ. к. э.) и не зависит от конц-ии V и pH. Высота обратимых волн пропорциональна $\sqrt{h}$ (h — высота столба Hg), при pH > 6,5 пропорциональны конц-ии I или II. Анодная волна I наблюдается только при pH > 5,5. III и IV дают анодные волны лишь при pH > 8, когда они существуют в виде незаряженных аквокомплексов.
С. Майрановский

63906. **Замечание по поводу сообщения Кемуля и Кублик «Применение неподвижного «висящего» ртутного электрода для осциллополярографических исследований». Гейровский** (Note to the communication of W. Kemula and Z. Kublik entitled: «The application of the steady hanging mercury elektrode to the oscillopolarographic investigations. Heyrovský Michael), Roczn. chem., 1957, 31, № 3, 1083—1084 (англ.; рез. польск.)

Дискуссионная статья. См. РЖХим, 1957, 76753. В. Л.

63907. **Ответ на замечание Гейровского по поводу сообщения Кемуля и Кублик «Применение неподвижного «висящего» ртутного электрода для осциллополярографических исследований». Кемуля, Кублик** (Reply to the note of M. Heyrovsky on the communication of W. Kemula and Z. Kublik under the title «The applications of the stationary hanging mercury electrode to oscillopolarographic investigations». Kemula Wiktor, Kublik Zenon), Roczn. chem., 1957, 31, № 3, 1085—1088 (англ. рез. польск.)

Дискуссионная статья (см. пред. реф.). В. Л.

63908. **Об эффективном ионизационном потенциале газовой смеси при термической ионизации. Семенова О. П.**, Изв. высш. учебн. заведений. Физика, 1958, № 1, 95—100

Показано, что в случае газовой смеси эффективный ионизационный потенциал V(эф.) зависит не только от ионизационных потенциалов и относительных конц-ий компонентов, но и от т-ры смеси. Рассмотрен вопрос об V(эф.) другового газа в атмосфере инертных газов. Предложена ф-ла для оценки влияния на V(эф.) газа (основной компонент) и паров, поступающих из электродов (примесь), в данных условиях разряда. М. Сурова

См. также: Электроосаждение металлов 64195, 65051, 65058, 65089. Коррозия 64779, 64780, 64782, 64787, 64789, 65059. Полярография 63721, 63730, 64156, 64199, 64207, 64215, 64223. Хим. источники тока 65025, 65026. Электропроводность 63568, 63681, 63715, 63717. Методика электрохим. измерений 64155, 64195

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ. ИОННЫЙ ОБМЕН

Редактор *Н. А. Фукс*

63909. **Исследование характера адгезионной связи при склеивании двух высокомолекулярных соединений. Морозова Л. П., Кротова Н. А.**, Коллоидн. ж., 1958, 20, № 1, 59—66 (рез. англ.)

С помощью роликового адгезиометра Кротовой сняты адгезиограммы для ряда полимеров (клей БФ, полиуретаны, полиамиды, винильные полимеры, каучуки, гуттаперча, эфиры целлюлозы и др.) в комбинации со стеклом, металлом и между собой. Изучены также электрич. явления при отрыве и сняты микрофотографии срезов границы раздела. Показано, что все изученные системы могут быть разделены на 2 группы. При адгезии полимера к металлу или полимера к стеклу и при адгезии двух полярных полимеров различного строения или полярного и неполярного полимера связь имеет электрич. характер. После отрыва пленка полимера обнаруживает отрицательный заряд и продолжает эмиттировать электроны. Скорость электронов тем больше, чем прочнее связь. На адгезию перхлорвинила к стеклу влияет р-ция подкладки: работа отрыва максимальна в нейтр. области. Механич. обработка поверхности металла увеличивает адгезию. 2. При адгезии двух неполярных полимеров близкого строения, напр. в системах полиэтилен — полиизобутилен, полиэтилен — парафин, гуттаперча — парафин связь образуется вследствие процессов диффузии в зоне контакта. При этом отрыв не сопровождается электрич. явлениями, граница раздела размыта и работа отрыва мало зависит от скорости. И. Слоним

63910. **К вопросу о механизме склеивания и прилипания. Москвитин Н. И.**, Сб. работ Моск. лесотехн. ин-т, 1957, вып. 5, 3—17

Измерена работа отрыва W многофазных материалов — многослойной склеенной каучуком бумаги и кожи, при разных скоростях отрыва V. Показано, что величины W весьма велики — порядка $4 \cdot 10^6$ *эрг/см²*, т. е. $\sim$ 50 000 *ккал/моль*, что в тысячи раз превышает энергию хим. связей. W увеличивается при увеличении V и достигает постоянной величины при $V = 0{,}3$—$0{,}7$ *см/сек*. Работа отрыва складывается из трех элементов: электрич. работы W(эл.), затрачиваемой на раздвижение обкладок молекулярного электрич. конденсатора; работы деформации системы W(деф.) и работы адгезии W(адг.) или работы когезии W (ког.), когда разрыв происходит в массе пленки. Для изученных автором материалов $\geqslant$ 65—85% работы приходится на долю W(деф.). Большая роль процессов деформации подтверждается увеличением W при вулканизации каучука и введении в него наполнителей и уменьшением W при введении пластификатора или при нагревании до 65—70°. Увлажнение образцов или даже проведение опытов в водн. среде мало влияет на W, что, по мнению автора, указывает на подчиненное значение электрич. явлений при разрыве исследованных материалов. Величина W(деф.) может быть подсчитана исходя из упругой энергии растяжения материала и энергии разрыва слабого звена. Рост. W с V объясняется влиянием релаксационных явлений. И. Слоним

63911. **Релаксационно-электрическая теория склеивания и прилипания и ее обоснование. Москвитин Н. И.**, Сб. работ Моск. лесотехн. ин-т, 1957, вып. 5, 18—37

Измерена W (см. пред. реф.) склеенных полосок синтетич. каучука при различных V. W растет с V и с увеличением угла отрыва. При отрыве высокополимеров при малых V всегда наблюдается когезионный тип отрыва; с увеличением V он переходит в смешанный и затем в адгезионный тип. Рассмотрен молекулярный механизм отрыва высокополимеров и сформулированы основные положения релаксационно-электрич. теории склеивания и прилипания. Относительная роль W(деф.), W(эл.) и W(адг.) или W(ког.) в общей работе отрыва зависит от V и структуры системы. При очень малых V $W \sim W$(адг.); при больших V роль W(адг.) незначительна. W(эл.) является преобладающей компонентой работы отрыва при отслаивании очень тонких пленок. В большинстве практически важных случаев наибольшая доля работы расслаивания падает на W(деф.). Несмотря на сравнительную слабость межмолекулярных сил, которые преодолеваются при деформации полимера в момент разрыва, величина W(деф.), а следовательно, и W может достигать 10^5—10^6 *эрг/см²*, так как силы притяжения между молекулами полимера преодолеваются на очень большом пространстве. Теория автора объясняет влияние толщины пленки и введения пластификаторов, смол и других добавок на прочность склеивания. И. Слоним

63912. **Свободная энергия неоднородной системы. I. Свободная энергия поверхности раздела. Кан, Хиллиард** (Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy. Cahn John W., Hilliard John E.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 2, 258—267 (англ.)

Показано, что свободная энергия объема V изотропной системы неоднородного состава или плотности да-

ется выражением $N_V \int_V [f_0(c) + \varkappa (\nabla c)^2]\, dV$, где N_V — число молекул в единице объема, ∇c — градиент состава или плотности, f_0 — свободная энергия на одну молекулу для гомог. системы и $\varkappa$ — параметр, который в общем может зависеть от c и т-ры, но для регулярного р-ра является определимой константой. Это выражение используется для анализа свойств плоской поверхности раздела между двумя сосуществующими фазами. В частности, показано, что толщина h поверхности раздела возрастает с увеличением т-ры и становится бесконечной при крит. T_c, а при т-ре T, несколько меньшей T_c, свободная энергия поверхности раздела σ пропорциональна $(T_c - T)^{3/2}$. Предсказанные σ и их температурная зависимость согласуются с имеющимися эксперим. данными. Обсуждена возможность оптич. измерений h для дополнительной проверки теории.

Резюме авторов

63913. **Теоретический вывод правила Траубе. Эранову, Уиттен** (Theoretical derivation of Traub's rule. Aranow Ruth H., Witten Louis), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 3, 405—409 (англ.)

Дан теоретич. вывод правила Траубе для поверхностного натяжения разб. р-ров гомологич. рядов длинноцепочечных соединений. Колич. интерпретация правила Траубе требует, чтобы молекулы органич. в-в были беспорядочно ориентированы углеводородными цепями наружу, и допускает затрудненное вращение CH_2-групп вокруг каждой связи С—С. Показано, что ур-ние Шишковского является модификацией правила Траубе для короткоцепочечных молекул. Проведенные для подтверждения новой теории предварительные подсчеты показали, что правило Траубе выполняется для гомологич. ряда перфторокислот с той же константой пропорциональности, что и для ряда аналогичных углеводородов. Это было бы невозможно, если бы углеводородные цепи обоих типов молекул лежали плашмя на поверхности, как это обычно принимается для разб. р-ров.

М. Липец

63914. **Влияние давления на межфазное натяжение в системе бензол — вода. Харви** (The effect of pressure on the interfacial tension of the benzene — water system. Harvey R. R.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 3, 322—325 (англ.)

С помощью специально сконструированного прибора для измерения межфазного натяжения (σ) при давлениях (P) до 1360 *атм* и интервале т-р 25—150° исследовано влияние высоких P на σ системы бензол — вода. Измерение σ проводилось методом висячей капли с точностью отсчета размеров сфотографированных капель до 2,5 μ. Установлено, что этот метод пригоден для измерения σ при высоких P и т-рах, но требует знания точных значений равновесной плотности жидкостей, составляющих изучаемую систему. Кроме того, для получения точных значений σ чрезвычайно важно, чтобы были подобраны размеры таких капель, которые лежат в области истинной стабильности. Полученные для системы бензол — вода при 4 т-рах кривые $\sigma = f(P)$ показали, что при возрастании P от 68 до 1360 *атм* σ незначительно понижается (на 2—3 *дн/см*). При т-ре 31,90° и $P = 340$ *атм* наблюдается небольшой минимум, при т-ре 49,88° и P-540 *атм* — небольшой максимум, при более высоких т-рах: 75,19° и 95,19°,— плавное понижение σ с возрастанием P.

М. Липец

63915. **Повышение поверхностного натяжения некоторых растворов при соприкосновении с горячими газами. Скуген** (Increase of surface tension of certain solutions when brought into contact with hot gases. Skogen N.), Amer. J. Phys., 1958, 26, № 1, 25—27 (англ.)

Описаны качеств. опыты, демонстрирующие локальное повышение поверхностного натяжения (σ) р-ров некоторых поверхностноактивных в-в (ПАВ). Так пламя светильного газа, направленное к поверхности водн. р-ра мыла, или электрич. дуга, помещенная над самой поверхностью этого р-ра, вызывают при соответствующих условиях быстрое передвижение поверхностного слоя со всех сторон к поверхности контакта между пламенем и р-ром, возвышение этой поверхности на несколько *мм* и направленное внутрь р-ра течение под этим возвышением. Эффект повышения σ может быть получен как с другими горючими газами, так и с ПАВ типа синтетич. детергентов и смачивателей в соответствующем интервале конц-ий. Измеренное методом висячей капли и методом веса капли σ р-ров ПАВ при их контакте с горячими газами подтвердило высказанную автором гипотезу о локальном повышении σ: σ р-ров ПАВ повышалось почти вдвое — с 29,3 до 57 *дн/см*. Предположено, что влияние горячих газов сводится к разрушению поверхностного слоя р-ра ПАВ и к восстановлению поверхностных условий чистой воды.

М. Липец

63916. **Поверхностное натяжение трехкомпонентных систем на границе с ртутью при естественном потенциале. Зейлигер Д. О.,** Сб. тр. Пензенск. с.-х. ин-та, 1958, вып. 2, 447—455

Методом наибольшего давления капель исследовано поверхностное натяжение (σ) трехкомпонентных систем на границе с ртутью — в зависимости от состава и соотношения компонентов смеси. В р-рах, образованных солями, повышающими σ воды: $K_2CO_3 + KNO_3 + H_2O$ и $K_2HPO_4 + Na_2HPO_4 + H_2O$ (1-я группа), и солями, понижающими σ воды: $KCl + NaCl + H_2O$ и $KCl + KNO_3 + H_2O$ (2-я группа), сохраняется тот же характер изотерм σ, что и в соответствующих двухкомпонентных р-рах. 2-я группа систем характеризуется более высокими значениями σ, чем это можно ожидать, исходя из активностей каждой соли. Для систем 3-й группы, в которой одна соль понижает, а другая — повышает σ: $KCl + K_2CO_3 + H_2O$ и $NaCl + KNO_2 + H_2O$, наблюдается своеобразный характер изотерм, обусловленный взаимно противоположными свойствами образующих систему компонентов. Интерпретация эксперим. данных с помощью треугольных диаграмм выявила 3 типа изолиний σ: выпуклые, характерные для 1-й группы, вогнутые — для 2-й группы и расходящиеся веерообразно — для 3-й группы.

М. Липец

63917. **Поверхностное натяжение вязких полимеров. Таркоу** (The surface tension of viscous polymers. Tarkow Harold), J. Polymer Sci., 1958, 28, № 116, 35—43 (англ.)

Описана процедура для измерения поверхностного натяжения σ полимерных жидкостей, вязкость (в массе) которых η может по меньшей мере в 1500 раз превосходить η глицерина. Процедура основана на определении силы, которую необходимо затратить, чтобы отделить друг от друга две сферы, удерживаемые в контакте слоем исследуемой жидкости. Исследовался ряд силиконов с η 0,65—10^6 *сст*. В этом ряду она изменяется от 15,1 до 20,7 *дин/см*, нарастая при малых η сравнительно быстро, а затем стремясь к предельному значению.

С. Френкель

63918. **Дубление монослоев желатины. Татибана, Инокути, Какияма** (The tanning of gelatin monolayers. Tachibana T., Inokuchi K., Kakiyama H.), Recent Advances in Gellatin and Glue Res. London—New York — Paris — Los Angeles, Pergamon Press, 1958, 243—245 (англ.)

Исследование монослоев (МС) желатины на воде показывает, что они не обладают вязко-эластич. свойствами ни при каких значениях pH. Эти свойства возникают при введении в подкладку дубящих в-в: растительного таннина даже в очень малых конц-иях, хро-

мовых и калиевых квасцов или сульфатов Cr и Cu,— лишь по достижении некоторой крит. конц-ии и при определенном pH. Для основного сульфата Cr резкое возрастание механич. свойств МС происходит в узкой области pH 5—6, в которой, вместе с тем, имеет место и наиболее сильное дубление. Это позволяет поставить оба эффекта в связь с возникновением в р-рах в результате гидролиза сульфата Cr крупных мол. агрегатов, связывающих при дублении полипептидные цепи МС в сплошную двумерную сетку. А. Таубман

63919. **Определение коэффициента преломления тонких слоев жирных кислот. Хофмейстер, Мейер** (Bestimmung des Brechungsindex dünner Fettsäureschichten. Hofmeister E., Meyer E.), Z. Phys., 1957, **149**, № 3, 340—344 (нем.)

Для полученных на стекле методом Ленгмюра и Блоджетт моно-, би- и более молекулярных слоев жирных к-т: бегеновой, стеариновой, пальмитиновой и миристиновой — измерена эллиптичность отраженного света, из значений которой по методу Друде вычислены коэф. преломления (n) этих слоев. Показано, что для к-т с числом атомов C > 17 значения n остаются постоянными вплоть до мономолекулярной толщины и совпадают со значением n для в-ва в компактном состоянии. Для к-т с меньшим числом атомов C значения n повышаются с уменьшением толщины слоя, что авторы объясняют влиянием подкладки. И. Гуревич

63920. **Замечания по поводу независимых выводов адсорбционной теоремы Гиббса. Витт** (Note on independent derivations of the Gibbs adsorption theorem. Witte Leendert de), Kolloid-Z., 1958, **157**, № 1, 57—59 (англ.)

Показано, что 2 различных метода вывода адсорбционной теоремы Гиббса, применявшиеся, с одной стороны, Гуи (Gouy G., C. r. Acad. sci., 1900, **131**, 939) и независимо от него Милнером (Milner S. R., Philos. Mag., 1907, **13**, 96) и, с другой стороны, Гуггенгеймом (Guggenheim E. A., J. Chem. Phys., 1936, **4**, 689), являются ошибочными. В методе Милнера произвольно используются одни бесконечно малые второго порядка и опускаются остальные, учет которых приводит к совершенно иному ур-нию, а при корректном проведении вывода Гуггенгейма, основанного на определенной модели мысленного опыта, получается тождество, из которого нельзя получить никаких новых сведений. З. Высоцкий

63921. **Коэффициенты аккомодации газов, хемосорбирующихся на поверхности твердых тел. Кислюк** (The sticking probabilities of gases chemisorbed on the surfaces of solids. Kisliuk P.), Phys. and Chem. Solids, 1957, **3**, № 1-2, 95—101 (англ.)

Развита статистич. теория адсорбции газов на твердых поверхностях, основанная на предположении о том, что скорости миграции и десорбции физически адсорбированных молекул на незанятых местах поверхности и на местах, предварительно покрытых хемосорбированными молекулами, различны. Выведенное ур-ние для зависимости коэф. аккомодации S от степени θ покрытия поверхности сравнено с эксперим. данными по адсорбции N_2 на W (РЖХим, 1956, 28665, 28333; 1957, 14941, 40801). В отличие от теории Эрлика (РЖХим, 1956, 3569; 1957, 34081, 50891), основанной на предположении о наличии двух типов мест — с большим и малым S, в ур-ние автора входит только один регулируемый параметр, отражающий различие в S на свободных и занятых местах. Предлагаемая теория хорошо объясняет часто наблюдаемое на опыте соответствие числа адатомов при $\theta \approx 1$ и кол-ва атомов твердого тела в поверхностном слое, что не удается в теории Эрлика. Обе теории приблизительно одинаково хорошо описывают зависимость S от θ при малых и средних θ; однако ни одна из них не может объяснить форму эксперим. кривой $S = f(\theta)$ при $\theta \to$ без дополнительных допущений. З. Высоцкий

63922. **Адсорбционные равновесия и энергия адсорбционных сил. Авгуль Н. Н., Исирикян А. А., Киселев А. В., Лыгина И. А., Пошкус Д. П.,** Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 11, 1314—1327

Проведено теоретич. и эксперим. исследование энергии адсорбционных сил при физ. адсорбции главным образом сложных неполярных молекул на адсорбентах с атомной и ионной решеткой. Исходные положения расчета. 1. Потенциал дисперсионных сил протяжения Φ_{iD} центра i молекулы адсорбата ко всем центрам j решетки адсорбента в зависимости от расстояния r_{ij} выражается ф-лой $\Phi_{iD} = -C_{i1}\Sigma_j r_{ij}^{-6} - c_{i2}\Sigma_j r_{ij}^{-8} - C_{i3}\Sigma_j r_{ij}^{-10}$, где C_{i1} — константа, вычисляемая по ф-ле Кирквуда, а C_{i2} и C_{i3} — по аналогичным ф-лам через поляризуемости и диамагнитные восприимчивости адсорбата и адсорбента. 2. Потенциал индукционных сил притяжения Φ_{iI} выражается через поляризуемость молекулы адсорбата α_i и электростатич. поле адсорбента $F: \Phi_{iI} = -0{,}5\alpha_i F^2$. 3. Потенциал отталкивания выражается экспоненциальной или степенной (—12) зависимостью от расстояния, причем константа в экспоненте вычисляется из индивидуальных констант адсорбента и адсорбата, а предэкспоненциальный или предстепенной член — из условия минимума общей энергии взаимодействия на равновесном расстоянии. 4. Энергия адсорбции сложной молекулы выражается аддитивной функцией энергий адсорбции составляющих ее атомов или групп атомов (звеньев углеродной цепи). Расчетом оценены вклады энергии дисперсионных и индукционных сил, а также энергии отталкивания по сравнению с общей энергией сил притяжения. Расчет произведен для разных положений адсорбата относительно решетки адсорбента. Энергия адсорбции *н*-алканов на базисной грани графита и на грани (100) MgO линейно возрастает с ростом числа атомов углерода в молекуле *н*-алканов. Вычисленные величины энергии адсорбции Ne, Ar, Kr и углеводородов (бутена-1, *н*-алканов от C_4 до C_8, 2,2-диметилбутана, 3-метилгексана, 2,2,4-триметилпентана, бензола и толуола) на графите, а также энергии адсорбции *н*-алканов от C_6 до C_8, бензола и толуола на MgO близки к измеренным теплотам адсорбции. А. Карнаухов

63923. **К теории корпускулярной структуры адсорбентов. Капиллярная конденсация и сорбционный гистерезис в зазорах между правильно упакованными шарами. Карнаухов А. П., Киселев А. В.,** Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 12, 2635—2643 (рез. англ.)

В развитие теории корпускулярной структуры адсорбентов (РЖХим, 1955, 20890) предпринято теоретич. исследование процесса капиллярной конденсации (КК) и сорбционного гистерезиса в зазорах между правильно упакованными шарами. Расчет процесса КК основан на предположении о выполнимости ур-ния Кельвина и равенства нулю угла смачивания и выполнен для правильных упаковок шаров с координационным числом (КЧ) 12, 8, 6 и 4. Показано, что для этих упаковок процесс КК состоит в конденсации пара вокруг точек контакта частиц на седлообразном мениске, а затем в скачкообразном заполнении сужений и пустот между шарами в момент, когда эти мениски сливаются. Найдено, что сорбционный гистерезис обусловлен различным ходом конденсации и испарения пара в этих системах. Для упаковки с КЧ 4 при любых давлениях процесс КК (без полимолекулярной адсорбции) не доходит до сливания менисков и ограничивается одним этапом — обратимым заполнением пространства только вокруг точек контакта шаров. Для конкретной

системы — сферич. частиц кремнезема диам. 100, 200 и 400 А, упакованных с разными КЧ, сделаны расчеты изотерм КК. А. Карнаухов

63924. Объяснение аномальных адсорбционных эффектов, обусловленных ионизационным манометром. Ло (Explanation for some anomalous adsorption effects attributable to an ion gauge. Law J. T.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 3, 511—512 (англ.)

Изучена адсорбция H_2 на сублимированной пленке (СП) Si в интервале давл. 10^{-4}—10^{-2} рт. ст., измерявшихся манометром Пирани, и установлено, что при 10^{-4} *мм* рт. ст. адсорбция H_2 на единице поверхности СП в $\sim$ 20 раз меньше, чем измеренная ранее (РЖХим, 1957, 14937) на монокристалле (МК) Si с помощью ионизационного манометра (ИМ). Автор полагает, что причина этой аномалии — не различие в природе поверхностей СП и МК, а происходящая на раскаленной вольфрамовой нити ИМ диссоциация H_2 на атомы Н, адсорбирующиеся на Si или Ge в отличие от молекул H_2 без энергии активации (РЖХим, 1957, 14936). Это предположение подтверждено спец. опытами, в которых увеличение длительности включения ИМ приводило к росту величины адсорбции H_2 на МК в $\sim$ 100 раз. Возрастание адсорбции почти не зависит от давления и соответствует стационарной конц-ии атомов Н в газовой фазе. Наименьшие значения адсорбции при миним. времени работы ИМ хорошо согласуются с данными для СП, полученными с помощью манометра Пирани, когда в газовой фазе присутствуют только молекулы H_2. См. РЖХим, 1955, 48622. З. В.

63925. Природа хемосорбционной связи водорода на металлах. Такаиси (The nature of the chemisorption bond of hydrogen on metals. Takaishi Tetsuo), Z. phys. Chem. (BRD), 1958, 14, № 3-4, 164—172 (англ.)

Проанализированы литературные данные по энергиям (*D*) диссоциации двухатомных гидридов 17 элементов (Li, Be, B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, S, Cl, Mn, Ni, Cu, Zn) и значениям электроотрицательности последних; установлено, что имеется четкий параллелизм в изменении этих величин, не являющийся случайным, а вытекающий из основных закономерностей квантовой химии. Показано, что в случае хемосорбции атома Н на одном поверхностном атоме сублимированной пленки металла *D* соответствующего гидрида должна превышать максим. энергию *E* хемосорбционной связи; однако эксперим. данные показывают, что $D < E$. Отсюда сделан вывод, что при хемосорбции атом Н не образует простой связи с одним атомом металла, а возникает мостиковая структура, в которой атом Н связан с несколькими атомами металла. Из литературных эксперим. данных по зависимости теплот адсорбции H_2 на сублимированных пленках металлов от степени покрытия установлено, что у металлов с куб. объемноцентр. решеткой неоднородность поверхности больше, чем у металлов с куб. гранецентр. или гексагон. решеткой; этот факт объяснен на основе строения *d* = слоя электронов в металлах и взаимосвязи уровней *d* = электронов с геометрич. расположением атомов металла на поверхности пленки. З. Высоцкий

63926. Влияние хемосорбированной окиси углерода на последующую физическую адсорбцию азота. Сринивасан (Influence of chemisorbed carbon monoxide on subsequent physical adsoprtion of nitrogen. Srinivasan V.), Proc. Indian Acad. Sci., 1957, A46, № 2, 120—133 (англ.)

На порошке Co, полученном прокаливанием нитрата Co и последующим восстановлением водородом при 300°, сняты объемным методом изотермы адсорбции N_2 при —191° на чистой поверхности Co (А) и на поверхности, предварительно покрытой хемосорбированной CO (Б). Адсорбционные измерения проводились на образцах, предварительно прокаленных при т-рах *t*(пр.) 300 (I), 325 (II), 370 (III) и 500° (IV). Разность Δ между А и Б при $P/P_s = 0{,}4$ составляет для I 0,60, II 0,55, III 0,10 и IV 0 *см*³. Уменьшение Δ с ростом *t*(пр.) непропорционально уменьшению величины поверхности. Сделано предположение, что на поверхности имеются высокоактивные центры, адсорбирующие CO в иной форме, чем остальная поверхность. Эти места, занятые молекулами CO, не адсорбируют N_2 в противоположность остальной поверхности хемосорбированного слоя CO. С ростом *t*(пр.) происходит сглаживание поверхности и при *t*(пр.) = 500° она становится совершенно однородной; эффект подавления адсорбции не наблюдается. Δ пропорциональна кол-ву активных мест поверхности. Признается неправильным вывод Эммета и Брунауэра, что вся поверхность хемосорбированного слоя CO обладает едиными адсорбционными свойствами по отношению к N_2 и ведет себя как типично неметаллич. поверхность. Предложен способ определения кол-ва хемосорбированной CO, состоящий из ряда последовательных измерений: а) адсорбции CO при —191°, б) десорбции CO в области 0°—100°, в) адсорбции N_2 при —191° на поверхности, покрытой хемосорбированной CO. В. Афанасьев

63927. Исследование адсорбции на образцах ацетиленовой сажи фирмы «Шовиниген», подвергнутых термической обработке. Холмс, Биб (Adsorption studies on a series of heat treated Shawinigan acetylene carbon blacks. Holmes J. M., Beebe R. A.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 12, 1542—1554 (англ.)

Объемным методом (при постоянном давлении) сняты изотермы сорбции (ИС) N_2 (—195°), SO_2 (0°), CO_2 (—78°), CH_3NH_2 (0°) и NH_3 (—78, —64,5, —37,4, —31,3 и 0°) на 4 образцах ацетиленовой сажи фирмы «Шовиниген»: исходном (I) и прокаленных в индукционной печи в течение 2 час. при 1000, 2000 и 3000° (содержание O_2 в I равно 0,26%). На ИС N_2 (II типа по Брунауэру) с увеличением т-ры обработки в интервале p/p_s 0,2—0,6 появляется слабо выраженная ступенька, уд. поверхность (в отличие от опубликованных данных для сажи сферон) от I до I = 1000° растет с 58,9 до 63,5 *м*²/*г* и лишь затем убывает до 39,1 *м*²/*г* у I = 3000°, адсорбционный гистерезис отсутствует. Абсолютные ИС полярного SO_2, в отличие от сажи сферон (РЖХим, 1956, 39922), мало изменяются с т-рой обработки I, что объясняется незначительным изменением хим. природы поверхности I (с малой исходной конц-ией кислородных комплексов) при термич. обработке. Обнаружено, но не обсуждается неожиданное сходство ИС CO_2 (—78°) и SO_2 (0°) на I и I = 3000°. В случае NH_3 наблюдается уменьшающийся с т-рой обработки гистерезис, адсорбция на I = 1000° аномально высока, форма ИС изменяется с т-рой обработки, в интервале p/p_s 0=0,5 (за исключением ИС для 78°) наблюдается небольшой положительный температурный коэф. адсорбции NH_3; вычисленные по ИС изостерич. теплоты в основном согласуются с измеренными ранее калориметрически для сажи сферон. Сделан вывод, что в интервале от —64,5 до —78° происходит определенное изменение состояния NH_3 в адсорбционном слое. Адсорбционный гистерезис в случае NH_3 и CH_3NH_2, наблюдающийся во всем изученном интервале p/p_s, объясняется возможным обратимым набуханием графитированных частиц сажи вследствие проникновения молекул сорбата в межслойное пространство. З. Высоцкий

63928. Применение молекулярных сит для сохранения чистоты поверхности жидкого натрия и жидкого висмута. Аддисон, Айберсон, Рейнор (Use of molecular sieves to maintain clean surfaces on liquid sodium and liquid bismuth. Addison C. C., Iberson E., Raynor J. B.), Chemistry and Industry, 1958, № 4, 96 (англ.)

Изучение поверхностных свойств жидких металлов, применяющихся в качестве охлаждающих р-ров или р-рителей в ядерных реакторах, требует сохранения в течение длительного времени их поверхности в чистом состоянии. Это может быть достигнуто при условии, что окружающая металл атмосфера состоит из абсолютно чистого и сухого инертного газа (He или Ar). Изучена возможность эффективной осушки Ar в обычных стеклянных абсорбционных колонках при комнатной т-ре. Показано, что при пропускании над жидким натрием Ar, осушенного $Mg(ClO_4)_2$ а затем P_2O_5, помутнение блестящей поверхности металла наступает через 1 час; при включении в эту установку еще фильтра с металлич. Na помутнение наступает через 4—5 час. Лишь применение молекулярного сита обеспечивает длительную (до 80 час.) чистоту поверхности. Главным достоинством этого метода является полное удаление влаги из Ar, ибо в абсолютно сухом Ar содержащиеся в нем следы кислорода не реагируют с Na. Для Bi эта методика непригодна, так как он в отличие от Na реагирует с кислородом даже в отсутствие влаги. Пропуская Ar сначала через молекулярное сито, а затем через MnO (для удаления кислорода), можно сохранить блестящую поверхность Bi в течение нескольких часов. И. Гуревич

63929. **Хемосорбция и физическая адсорбция воды на кремнеземе. IV. Природа поверхности. Бур, Влескенс** (The chemisorption and physical adsorption of water on silica. IV. The nature of the surface. Boer J. H. de, Vleeskens J. M.), Proc. Koninkl. nederl. akad. wet., 1958, B61, № 1, 2—11 (англ.)

Методами непрерывного прокаливания силикагелей (СГ) при 450, 650 и 890° с последующей регидратацией и попеременного прокаливания СГ при тех же т-рах и их регидратации через каждые 24 часа, а также измерениями уд. поверхности S_N по БЭТ и кол-ва W структурной воды в СГ изучено изменение природы поверхности СГ (числа N OH-групп на 100 A^2 поверхности СГ) при термич. обработке и регидратации (получение СГ и детали методов измерения см. РЖХим, 1957, 71276). Из кристаллографич. данных вычислены N для октаэдрич. грани высокотемпературной β-формы кристобалита (4,55), для плоскостей (1000) и (0001) β-тридимита (4,84 и 4,56) и α-тридимита (4,85 и 4,6). Показано, что при увеличении длительности и (или) т-ры прокаливания СГ эксперим. значения N у регидратированных СГ уменьшаются и стремятся к постоянному значению 4,6 ± 0,2, близкому к вычисленным. Из сопоставления соответственных значений S_N и W следует, что это уменьшение N не может быть вызвано укрупнением частиц скелета СГ. Сделан вывод, что поверхность СГ при $N \approx 4,6$ приобретает однородное строение, где каждый поверхностный атом Si несет одну OH-группу, занимая 21,7 ± 1,0 A^2; исходное (до 120°) значение $N = 6,2$ объясняется наличием у непрокаленного СГ реберных атомов Si, несущих 2 и даже 3 OH-группы. Уменьшение S при прокаливании (в ~ 2 раза) объясняется конденсацией первичных частиц в отдельных точках с образованием вторичных агрегатов без потери индивидуальности первичных частиц (РЖХим, 1957, 4008). Сообщение III см. РЖХим, 1958, 4008. З. Высоцкий

63930. **Применение уравнения Брунауэра, Эммета и Теллера к адсорбции дибромэтилена почвами. Джуринак, Волман** (Application of the Brunauer, Emmett, and Teller equation to ethylene dibromide adsorption by soils. Jurinak J. J., Volman D. H.), Soil Sci., 1957, 83, № 6, 487—496 (англ.)

Тем же методом, что и в предыдущей работе (РЖХим, 1958, 24355), измерена адсорбция дибромэтилена (I) на семи почвах с монтмориллонитовой (II), каолинитовой (III) и иллитовой (IV) глинистой основой. К изотермам адсорбции применено ур-ние БЭТ и графически определены его константы n, V_m и C. Для II $n = 4$ и теплота адсорбции ~ 2400 *кал/моль*, для III и IV $n=6$ или ∞, теплота адсорбции ~1600 *кал/моль*. Для определения уд. поверхности почв рассчитана площадь, занимаемая молекулой I в монослое, равная 29,6 A^2. Адсорбция на единицу поверхности на II выше при малых p/p_s и ниже при больших p/p_s, чем на III и IV. А. Клячко

63931. **Кинетика сорбции паров воды волокнами шерсти. Даунс, Маккей** (Sorption kinetics of water vapor in wool fibers. Downes J. G., Mackay B. H.), J. Polymer Sci., 1958, 28, № 116, 45—67 (англ.; рез. нем., франц.)

С помощью видоизмененного виброскопа (Proc. Ist Intern. Wool Textile Research Conf., Australia, 1955) при 20° изучена кинетика (де)сорбции паров воды волокнами шерсти со средним диам. 21 и 43 μ при различной относительной влажности P/P_s воздуха, обтекающего волокно со скоростью ~ 30 *см/сек*, в интервале P/P_s от 0 до 1. Каждый отдельный опыт состоял в быстром (< 1 сек.) изменении P/P_s над волокном, находившимся в равновесии с парами воды при прежнем P/P_s, и последующем непрерывном определении изменения веса волокна. При малых $\Delta P/P_s$ от 0,02 до 0,08, что отвечает изменению веса волокна на 1,5%, (де)сорбция протекает в 2 стадии: первая заканчивается за несколько минут и представляет собой диффузию пара внутрь волокна по закону Фика; вторая протекает многие часы и, по мнению авторов, объясняется частичной релаксацией напряжений, возникающих при первоначальном быстром набухании волокна. При значительно бо́льших $\Delta P/P_s$ (в ⩾ 3 раза) 2-я стадия сорбции не наблюдается, но десорбция всегда 2-стадийна. Авторы объясняют это весьма быстрой релаксацией напряжений благодаря наличию мощных мгновенных напряжений в структуре волокна, вызванных гораздо бо́льшим градиентом конц-ии сорбата в этом случае; при десорбции градиент меньше, 2-стадия идет медленнее и обнаруживается на опыте. Наблюденный сорбционный гистерезис объяснен исходя из теории метастабильных доменов (РЖХим, 1956, 529; 6538); в данном случае в качестве таких доменов принимаются релаксирующие во 2-й стадии (де)сорбции поперечные связи между белковыми цепями волокна. Установлено, что при большом $\Delta P/P_s$ равновесная сорбция паров воды при данном P/P_s выше, чем после нескольких малых $\Delta P/P_s$ до того же P/P_s, и совпадает с соответствующей точкой десорбционной кривой. Из сравнения с литературными данными по сорбции ацетона в ацетилцеллюлозе и метанола в шерсти сделан вывод, что указанные кинетич. особенности (де)сорбции должны быть свойственны всем полимерам при т-рах ниже их точек перехода 2-го рода. З. Высоцкий

63932. **Определение изотерм адсорбции газов посредством фронтальной хроматографии. Шаи, Секей, Фейеш** (Determination of adsorption isotherm of gases by frontal chromatography. Schay G., Székely G., Fejes P.), Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1957, 23, № 6, 421—427, 427—437 (кит., англ.)

Кроме уже описанных работ (РЖХим, 1958, 4005, 10728) по измерению изотерм адсорбции CO_2 на угле «Нуксит А» методом фронтальной газовой хроматографии и статич. методом, в статье приведены результаты измерения изотерм адсорбции смесей C_2H_4 и CO_2. Указано, что метод может быть применен также для определения растворимости газов в жидкостях (фронтальная распределительная хроматография). Б. Анваер

63933. Адсорбция и характеристика поверхности некоторых пигментов. Динтенфасс (Adsorption and surface characteristics of some pigments. Dintenfass Leopold), Kolloid-Z., 1957, 155, № 2, 121—131 (англ.; рез. нем.)

Для изучения природы поверхности некоторых пигментов (TiO_2, $BaSO_4$, $PbCrO_4$, тальк, Fe_2O_3, асбест, каолин, фуллерова земля, костяной уголь и др.) измерялась адсорбция из неводн. р-рителей (толуол, спирт, парафиновое масло) органич. в-в с различными полярными группами (ПГ) (—COOH, —NH_2, =NH, —OH, —COOM, где M — Ca, Mg, Ba, Fe, Pb, Co, Mn, U и др.). Р-ритель влияет только на кинетику адсорбции. Все в-ва с одинаковой ПГ адсорбируются одинаково, независимо от длины углеродной цепи, наличия двойных связей и различия ионов металлов (для мыл). При одновременной адсорбции двух в-в с одинаковой ПГ адсорбция пропорциональна их конц-ии в р-ре. Присутствие в-в другого класса не влияет на адсорбцию. Сделан вывод, что каждый класс в-в адсорбируется на специфич. адсорбционных центрах. Спирты и фенолы объединены в один класс. Предполагается, что специфичность адсорбции полярных молекул связана с величиной их дипольного момента. Для каждого из 13 пигментов определены активная поверхность по отношению к каждому классу органич. в-в и общая активная поверхность в предположении, что каждая ПГ занимает на поверхности 20 $Å^2$. Набор активных поверхностей для пигмента больше зависит от его предыстории, чем от хим. структуры. А. Клячко

63934. Адсорбция 1,5-нафталиндисульфоната натрия на порошке никеля. Вати (Wachi Yohei), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 7, 866—869 (японск.)

63935. Исследование зависимости диэлектрической проницаемости увлажненного кварцевого песка от влагосодержания. Дущенко В. П., Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 17, 171—172

Диэлектрическая проницаемость увлажненного кварцевого песка линейно меняется с увеличением влагосодержания до 15%. Сделан вывод, что влага в песке находится в виде свободной воды. А. Клячко

63936. О влиянии электрического потенциала на распределение ксантогенатов на поверхности сульфидов. Плаксин И. Н., Шафеев Р. Ш., Докл. АН СССР, 1958, 118, № 3, 546—548

Проведено измерение электрич. потенциалов V свежеобнажаемых сульфидных минералов с помощью безинерционной осциллографич. установки. Найденные значения V на 15—50% выше или ниже, чем по обычным методам. Дана схема возникновения разности потенциалов ΔV (порядка 0,01—0,1 *в*) на неоднородной поверхности сульфида. Изменения V, постоянно возникающие в различных точках поверхности флотируемых минералов при перемешивании пульпы, по-видимому, обусловливают микронеравномерность распределения реагента. Авторы указывают также на возможность влияния V на прикрепление минер. частицы к воздушному пузырьку. М. Липец

63937. Химическое строение углеродных частиц и атомные группы на их поверхности. Кубота, Раба дайдзэсуто, Rubber Digest, 1957, 9, № 7, 7—22 (японск.)

63938. Теплоты смачивания активных углей различными жидкостями. Пури, Сингх, Шарма (Heats of wetting of charcoals in different liquids. Puri Balwant Rai, Singh D. D., Sharma Lekh Raj), Proc. Chem. Soc., 1958, March, 83 (англ.)

В калориметре Бойда и Гаркинса измерены теплоты q смачивания углей (У) из скорлупы кокосовых орехов и из сахара (обеззоливание, откачка при 1200°, обработка O_2 при 400° и окончательная откачка при т-рах от 450 до 1200° для получения У с различной степенью окисления) метанолом (I), этанолом (II), гексаном (III), бензолом (IV) и водой. Для каждого образца У определены отдельно кол-ва O_2, выделяющегося в виде CO_2, CO и H_2O при длительной откачке У при 1200°, а также способность к поглощению оснований из р-ра (РЖХим, 1957, 40804). Найдено, что в случае I—IV q почти не зависят от кол-ва O_2, связанного в У, и равны в среднем 251, 223, 158 и 79 *эрг/см²* соответственно. q при смачивании У водой, а также величина сорбции $Ba(OH)_2$ линейно зависят от кол-ва связанного O_2, выделяющегося из У в виде CO_2, а не от общего кол-ва связанного O_2, как это было найдено ранее другими авторами. Сделан вывод, что кислые свойства, полярность и гидрофильность поверхности У определяются только тем связанным O_2, который выделяется в виде CO_2. З. Высоцкий

63939. Теплота смачивания активного угля в отношении хемосорбированного кислорода. Пури, Сингх, Шарма (Heat of wetting of charcoal in relation to chemisorbed oxygen. Puri Balwant Rai, Singh D. D., Sharma Lekh Raj), Current Sci., 1958, 27, № 2, 53—54 (англ.)

См. пред. реф.

63940. Кристалличность силикагеля, обнаруженная на кривой теплоемкости при умеренно высокой температуре. Такамура (Grystallinity of silica gel revealed on the heat capacity curve at moderately higher temperature. Takamura Tsutomu), Kolloid-Z., 1958, 157, № 1, 11—16 (англ.; рез. нем.)

Сняты кривые теплоемкости в интервале т-р 370—620° K для образцов силикагеля, подвергнутых прокаливанию при различных условиях: в течение 5 час. при 360° K, 2,5 и 10 час. при 873° K, 2,5 и 10 час. при 1073° K и 5 час. при 1370° K. Пробы, прокаленные при 1370° K, показали как на кривой теплоемкости, так и на диаграмме Дебая — Шеррера наличие кристобалитной структуры. Для проб, прокаленных при более низких т-рах, явной рентгенограммы не обнаружено, но на кривой теплоемкости отмечено наличие кристобалитной или тридимитной структуры. Отмечена зависимость т-р α—β- или β—γ-превращений кристаллов от условий прокаливания. Для отдельных проб сняты также изотермы адсорбции C_6H_6 при 273,2° K. Прямой зависимости между способностью к адсорбции и кристалличностью не обнаружено. И. Гуревич

63941. Специфические изменения активированной глины при нагревании. Уэхара, Хирокава (Uehara Sigetane, Hirokawa Akio), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Soc., 1957, 60, № 8, 966—968 (японск.)

63942. Фильтровальная бумага в качестве носителя при хроматографии и электрофорезе на бумаге. Грюне (Filtrierpapier als Trägerstoff in Anwendung auf Papierchromatographie und Papierelektrophorese. Grüne Auguste), Österr. Chem.-Ztg, 1958, 59, № 5-6, 61—70 (нем.)

Обзор. Библ. 53 назв.

63943. Измененная методика хроматографии. Кришнамурти, Дхарешвар (A modified technique in chromatography. Krishnamurti K., Dhareshwar B. V.), Nature, 1958, 181, № 4611, 766—767 (англ.)

Предложен следующий метод получения хроматограмм при разделении неорганич. ионов. Полоса хроматографич. бумаги (ватман № 1) погружается в горячий агаровый золь (2—4%), содержащий реагент, взаимодействующий с изучаемыми ионами. Излишкам золя дают стечь и бумагу охлаждают, при этом на ней образуется тонкий слой застывшего геля. Затем полосу подвешивают так, чтобы нижний конец погрузился на 5 *мм* в водн. р-р, содержащий по 0,1 н. каждого иона. При диффузии такого электролита в гель, ионы взаи-

модействуют с реагентом, и образуются узкие, прямые зоны характерно окрашенных осадков. Если слой геля на бумаге толстый, в окрашенных зонах появляется тонкая структура вследствие образования колец Лизеганга. В течение 4 час. образуется вполне четкая картина, позволяющая с помощью микроскопа производить точные колич. измерения расстояний d, пройденных каждой окрашенной зоной от уровня электролита. Установлено, что d зависит от растворимости S следующим образом: $d = a + b\lg S$, где a и b — константы. Аналогичные результаты получены при диффузии электролита в слой агарового геля, нанесенного на предметное стекло. Сопоставление полученных данных с результатами предыдущей работы (РЖХим, 1955, 11344) показывает, что более нерастворимые осадки образуются из сильно гидратированных ионов, так как они имеют большие размеры (включая гидратированную воду) и медленно диффундируют в гель, образуя осадки в самой нижней части хроматограммы.

Л. Дмитренко

63944. **Влияние скорости течения элюента при хроматографическом анализе катионов на бумаге. Холева** (Rola szybkości przepływu eluentu w bibułowej analizie chromatograficznej w zastosowaniu do analizy kationow. Cholewa Edward), Roczn. chem., 1957, 31, № 2, 727—728 (польск.; рез. англ.)

Показано, что при хроматографировании на бумаге с применением сложного элюента следует частичное разделение последнего на компоненты, ввиду чего при увеличении скорости его течения может уменьшаться величина R_f. Исследования проведены с Co^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Cu^{2+} с применением в качестве элюента смеси ацетона, воды и HCl.

Н. Туркевич

63945. **Хроматографическое поведение боратов и их гетерополикислот. Нуниш-да-Кошта, Гедиш-ди-Карвалью** (Chromatographic behaviour of borates and their heteropolyacids. Nunes da Costa M. J., Guedes de Carvalho R. A.), J. Chromatogr., 1958, 1, № 1, 47—51 (англ.)

При хроматографировании на бумаге H_3BO_3, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ и $NaBO_3 \cdot 4H_2O$ с целым рядом проявителей различного состава установлено, что разделения на отдельные пятна не происходит, по-видимому, из-за быстрого перехода всех трех анионов в один тип стабильных ионов в р-ре, а именно: в кислой и нейтр. среде — в H_3BO_3 с высоким значением R_f, а в щел. среде — в BO_2^- с низким R_f. Во всех случаях изменение R_f связано только с изменением pH среды; комплексов бората с другими анионами не образуется (за исключением винной к-ты). Опыты со смесями H_3BO_3 + Na_2WO_4 (или Na_2MoO_4) при различных pH (проявитель кетон + H_2SO_4 или кетон + NH_4OH) показали, что в этом случае зависимость R_f от pH объясняется только образованием изополи- и гетерополикислот в областях pH 0,6—12 в случае Na_2MoO_4 и pH 1—10 в случае Na_2WO_4.

Л. Дмитренко

63946. **Нитраты металлов в системе метилизобутилкетон — азотная кислота. Исследование с помощью хроматографии на бумаге. Кертес** (Metallic nitrates in the methyl isobutyl Ketone — nitric acid system. A paper chromatographic study. Kertes Aviezer Stevan), J. Chromatogr., 1958, 1, № 1, 62—66 (англ.)

Экстрагирующая способность (ЭС) смеси метилизобутилкетон (I)-HNO_3 по отношению к ионам металлов изучена с помощью хроматографии на бумаге, так как с увеличением ЭС растет R_f. После изучения коэф. распределения HNO_3 между водой и I, а также вопроса о стабильности такой системы при больших конц-иях HNO_3 (c) установлено, что для большинства металлов $R_f = 0$ и только для UO_2, J, Sb, Th, Au, Hg, Sn, As, ZrO, Bi, Rb, Cs, K и Tl R_f отличен от нуля и растет с увеличением c. В случае окисления I, наблюдающегося при больших c, ЭС и R_f значительно возрастают.

Л. Дмитренко

63947. **Об ионообменном равновесии. Ямабэ** (Yamabe Takeo), Кагаку-но рёйки, J. Japan. Chem., 1957, 11, № 7, 500—505 (японск.)

Обзор. Библ. 28 назв.

63948. **Кинетика обмена серебра на ион серебра. Кинг, Саймонсен** (Kinetics of silver-silver ion exchange. King Cecil V., Simonsen Ann-Mari), J. Electrochem. Soc., 1957, 104, № 3, 194—197 (англ.)

В развитие предыдущей работы (РЖХим, 1958, 46163) исследовалась 1-я стадия обмена меченого Ag между р-ром $AgNO_3$ и пластинкой металлич. Ag при повторных погружениях последней в р-р, причем каждый раз производилась тщательная отмывка поверхности металла горячей водой от адсорбированного слоя соли. Продолжительность каждой операции строго регламентирована: погружение 30 сек., отмывка 5 мин. Если время отсчитывать по числу погружений, то кинетика обмена следует ур-нию 1-го порядка, причем константа скорости почти не зависит от конц-ии р-ра. Максим. обменная емкость на единицу поверхности отвечает 35—50 атомным слоям. Измерялся равновесный ток обмена, т. е. скорость диффузии Ag^+ при равновесном потенциале, выраженная в электрич. единицах; 4-дневное измерение скорости 2-й, медленной стадии процесса дало значение равновесного тока $4 \cdot 10^{-9}$ *а/см²* в 0,5 н. р-ре $AgNO_3$.

В. Анохин

63949. **Разделение веществ с очень близкими свойствами с помощью ионитов, по методу вытеснения. I. Общие соображения. II. Метод проявления посредством вытеснения. Тремийон** (La séparation des corps de propriétés très voisines par les méthodes de déplacement à l'aide des échangeurs d'ions. I. Étude générale. II. La méthode de développement par déplacement. Trémillon Bernard), Bull. Soc. chim. France, 1958, № 4, 502—508; 508—511 (франц.)

I. Излагается новый вариант расчета фронтальных кривых (изохрон) по способу теоретич. тарелок для случая вытеснения более сорбируемым ионом менее сорбируемого, приводящий к ур-нию $\lg(x_i - x)/x = Cl$, где x_i и x — мол. доли поглощаемого в-ва в исходном р-ре и в сечении слоя на расстоянии l от его начала; C — константа (РЖХим, 1957, 18414). Наклон изохрон определяется величиной константы обмена и высотой теоретич. тарелки. Опыты обмена на колонках с катионитом дауэкс-50 пар катионов Na^{2+}, и Co^{2+}, а также Ni^{2+} и Cu^{2+} подтверждают выводы теории, но при этом найдено, что высота теоретич. тарелки зависит не только от величины зерна ионита; она различна для разных пар ионов, оставаясь в пределах, не превышающих нескольких *мм*.

II. В процессе вытеснения смеси двух ионов, сорбированных в голове колонки, р-ром соли третьего, более сорбируемого иона («проявителя») различаются стадии: 1) формирования раздельных полос компонентов (стадия фронтального анализа) и 2) равновесия, при котором сформированные полосы более не разделяются при прохождении через слой ионита. Относительное распределение конц-ий компонентов и степень обогащения на каждом сечении равновесной полосы могут быть вычислены методом, описанным выше. Выводы теории подтверждены опытами разделения смеси Ni^{2+} и Co^{2+} (константа обмена $K = 1{,}018 \pm \pm 0{,}002$) при вытеснении 0,5 M р-ром хлорида Ca^{2+} ($K \approx 2$) на колонке с дауэкс-50-х-12.

В. Анохин

63950. Ионообмен на глине. Часть 3. Огава, Фунада (Ogawa Tsunehiko, Funada Shu), Нихон сио гаккайси, Bull. Soc. Salt Sci., Japan, 1957, 11, № 3, 158—159 (японск.)

Часть 2 см. РЖХим, 1958, 39105.

63951. Равновесие на природных ионообменивающих минералах. II. Ионы цезия, натрия и аммония. Амфлетт, Мак-Доналд (Equilibrium studies on natural ion-exchange minerals. II. Caesium, sodium and ammonium ions. Amphlett C. B., McDonald L. A.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1958, 6, № 2, 145—152 (англ.)

С целью изучения условий поглощения почвой радиоактивных осколочных элементов сняты изотермы сорбции и вычислены термодинамич. константы равновесия для систем $Cs^+ - Na^+$ и $Cs^+ - NH_4^+$ на образцах почвы и коэф. активности этих ионов в сорбированной фазе. Результаты сопоставлены с литературными данными об обмене тех же ионов на образцах чистых глинистых минералов. Cs^+ адсорбируется почвой меньше, чем монтмориллонитом, но больше, чем аттапульгитом, что соответствует содержанию обоих глинистых минералов в почве. Часть I см. РЖХим, 1957, 4024. В. Анохин

63952. Поверхностная химия кости. IX. Обмен карбонатов и фосфатов. Ньюман, Торибара, Мулрян. X. Отсутствие взаимодействия между ионами натрия и карбоната. Столл, Ньюман (The surface chemistry of bone. IX. Carbonate: phosphate exchange. Neuman W. F., Toribara T. Y., Mulryan B. J. X. The lack of interaction between sodium and carbonate ions. Stoll W. R., Neuman W. F.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 17, 4263—4266; J. Phys. Chem., 1958, 62, № 3, 377—379 (англ.)

IX. Для выяснения вопроса о форме вхождения карбонатов в состав минер. части кости произведены моделирующие опыты по обмену анионов между кристаллич. гидроксиапатитом (I) и бикарбонатным буферным р-ром pH 7,4—7,5 в статич. условиях. Установлено, что анион HCO_3^- проникает в гидратную оболочку поверхности кристаллов I и замещает анионы фосфата. Таким образом, карбонаты не составляют особой фазы в составе в-ва кости, а образуют поверхностный слой, не нарушая кристаллич. структуры I.

X. В отличие от K^+, не замещающего Ca^{2+} в гидратированном поверхностном слое I, катионы Na^+ фиксируются поверхностным слоем по ионообменному механизму (РЖХим, 1957, 30194), но поверхностная адсорбция Na^+ и HCO_3^- совершается по механизмам, независимым для обоих ионов. Никакого специфич. взаимодействия между сорбированными Na^+ и HCO_3^- не обнаружено, поэтому наблюдаемое in vivo согласие в динамике обмена обоих ионов следует приписать действию физиологич. факторов, а не считать результатом пассивного равновесного распределения. Часть VIII см. РЖХимБх, 1955, 7705. В. Анохин

63953 К. Хроматография. Ред. Опенская-Блаут, Ваксмундский, Канский (Chromatografia. Red. Opieńska-Blauth Janina, Waksmundzki Andrzej, Kański Mark. Warszawa, PWN, 1957, 1084 s., il., 121.15 zł) (польск.)

См. также: Адсорбция 64715. Ионный обмен 63877

ХИМИЯ КОЛЛОИДОВ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Редактор *Н. А. Фукс*

63954. Изучение структуры тонкоизмельченных твердых тел методом рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами. I—III. Какудо, Касаи, Кимура, Кубота, Ватасэ (Kakudo Masao, Kasai Nobutami, Kimura Morio, Kubota Yukio, Watase Takeo), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 6, 821—833 (японск.)

63955. Получение гидрофобных золей без диализа. Нагелс (Elimination of dialysis in the preparation of hydrophobic sols. Nagels P.), Nature, 1958, 181, № 4609, 638 (англ.)

Получение гидрофобного золя (З) с помощью р-ции двойного обмена, как напр. $AgNO_3 + KJ \rightarrow AgJ + KNO_3$, всегда усложняется необходимостью удаления постороннего электролита (KNO_3) посредством диализа. З, очищенные электродиализом, обычно содержат заметные кол-ва поливалентных ионов, которые прочно адсорбируются частицами. З. Предложен метод, не связанный с образованием постороннего электролита и, следовательно, не нуждающийся в диализе. Катионит (Кт) (дауэкс-50) заряжается 200 *мэкв* иона Ag^+ путем обработки H-форм Кт р-ром, содержащим 200 *ммоль* $AgNO_3$. После удаления HNO_3 промыванием дистил. водой к Кт добавляется 1 *л* р-ра, содержащего 200 *ммоль* KJ, что ведет к образованию конц. З (~ 200 *ммоль/л* AgJ). Полученный З отличается высокой стабильностью, а по чистоте не уступает электродиализованному З. Этот З, названный автором калийным (противоионы образованы ионами K^+), может быть превращен в водородный или бариевый З путем пропускания его через соответствующие формы Кт. И. Гуревич

63956. Реологические свойства системы глина—вода. Энен (Le système argile — eau et ses propriétés rhéologiques. Hénin S.), Cahier Groupe franç. études rhéol., 1957, 2, № 3, 26—30 (франц.)

В историч. плане рассматриваются изучение пластич. свойств глин, методы определения пластичности, а также физ.-хим. (ионная) природа пластичности. У. Андрес

63957. Реология суспензий. III. Влияние добавок на реологические свойства суспензий сажи. Сэно (Seno Manabu), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 9, 1374—1379 (японск.)

Сообщение II см. РЖХим, 1958, 42786.

63958. Потенциал протекания и электрокинетический потенциал шерстяных волокон. Тод, Ху Цзюань-Фа (Stream current and electrokinetic potential of wool felt fibers. Thode Edward F., Hung Chuen Fa), Tappi, 1957, 40, № 6, 475—478 (англ.)

Объектом изучения служили сырая шерсть и необработанная обезжиренная шерстяная ровница, из которых готовилась полупроницаемая перегородка для определения потенциала протекания *V*. Последний измерялся при помощи обратимого элемента Ag-$AgSO_4$. *V* линейно возрастает с увеличением степени уплотнения перегородки. ζ-Потенциал уменьшается пропорционально конц-ии добавляемой к-ты (H_2SO_4). При pH 6,5 (чистая вода) $\zeta \approx -51$ *мв*, при pH 4,5—24 *мв*, отрицательный знак ζ сохраняется вплоть до pH 3,3. Падение ζ с увеличением мол. конц-ии р-ров сернокислых солей Al, Zn и K также линейно и зависит от ионной силы. Добавление ионов Al^{3+} приводит к перезарядке при наименьшей конц-ии. А. Сафьян

63959. Экспериментальное изучение релаксационного торможения электрокинетических движений. Штаккельберг, Хейндце, Вильке, Доппельфельд (Experimentelle Untersuchungen zur Relaxationsbremsung elektrokinetischer Bewegungen. Stackelberg M. v., Heindze H., Wilke F., Doppelfeld R.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 7, 781—789 (нем.)

Измерена электрофоретич. подвижность (*u*) капель

эмульсии парафинового масла с 1% масляной к-ты в р-рах 1,1-электролитов при конц-иях $c = 1 - 10^{-4}$ н. и в дистилл. воде при напряжности поля 1 *в/см* и частоте 0,5 *гц*. В NaCl при $c = 10^{-3}$—10^{-5} н. и *a* 1 μ и при $a/d = 10$—100 (*a* — радиус частиц, *d* — расстояния противоионов от поверхности частиц) эксперим. кривые зависимости *u* от *a*/*d* соответствуют теоретическим, в HCl и NaOH они отклоняются от теоретических вследствие влияния H^+ и OH^- на величину отрицательного заряда частиц. В согласии с теорией в интервале *a* 1—20 μ при $\zeta = 80$—100 *мв* и для капель той же эмульсии (с добавлением $C_2H_2Cl_4$ и C_2Cl_4) при увеличении *a* растет в дистил. воде и в $10^{-4} - 10^{-3}$ KCl и не изменяется в 10^{-2} н. KCl. При электроосмосе между двумя стеклянными пластинками в $10^{-4} - 10^{-2}$ н. KCl с добавлением 10^{-4} н. додецилсульфата Na, вследствие релаксационного торможения в случае шероховатых пластинок, кажущийся ζ-потенциал для них меньше, чем истинный ζ-потенциал в случае полированных пластинок. При углублениях 0,1—0,2 μ и *c* 10^{-4} н. это различие достигает 20% (расчет при электрофорезе в аналогичных условиях дает 38%). А. Городецкая

63960. **Флотируемость флюорита и барита. III. Флотация при помощи N-бромидов алкилпиридиния. Д о б и а ш** (Flotovatelnost fluoritu a barytu. III. Flotace N-alkypyridiniumbromidy. D o b i á š B o h u s l a v), Chem. listy, 1957, 51, № 11, 1998—2001 (чешск.)

Исследованы условия избирательной флотации флюорита (I) и барита (II) различными N-бромидами алкилпиридиния (БА) в качестве собирателей, а именно: бромидом N-гексил-(III), N-нонил-(IV), N-ундецил-(V) и N-цетилпиридиния (VI). I флотируется всеми БА, а II — только VI. Изучены условия избирательной флотации I и II при помощи VI, влияние длины цепи БА на изменение крит. конц-ии этих собирателей для I и зависимость крит. pH от логарифма конц-ии VI. При pH 3,5—7,5 флотация II практически отсутствует и можно достигнуть полного разделения I и II. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 42788. V. Růžička

63961. **Мицеллярная дисперсия α-моноглицеридов в бензоле и хлорбензоле. Д е б а й, П р и н с** (Micellar dispersion of α-monoglycerides in benzene and chlorobenzene. D e b y e P., P r i n s W.), J. Colloid Sci., 1958, 13, № 1, 86—98 (англ.)

Ввиду недостатка данных о поведении маслорастворимых, чистых, неионных детергентов в р-ре предпринято исследование рассеяния света р-рами специально приготовленных α-моноэфиров глицерина и нормальных жирных к-т (C_{10}, C_{12}, C_{14}, C_{16}, C_{18}). Показано, что в бензоле и хлорбензоле эти в-ва поверхностноактивны и образуют сравнительно небольшие (с мол. весом порядка $3 \cdot 10^4$) мицеллы (М). В лучшем р-рителе типа хлороформа они молекулярно-дисперсны. Небольшие примеси свободных жирных к-т и глицерина резко повышают интенсивность рассеяния света, тогда как к следам воды эти системы нечувствительны. ИК-спектры указывают на наличие межмолекулярных H-связей, обусловливающих образование М в бензоле; в хлороформе можно наблюдать лишь внутримолекулярные H-связи. Для наиболее чистых препаратов (C_{10}, C_{16} и C_{18}) размеры М убывают с ростом числа C-атомов или при переходе от бензола к хлорбензолу. Этот результат может быть количественно объяснен на основе существующих теорий (см., напр., РЖХим, 1956, 77804). С. Френкель

63962. **Электрическое сопротивление твердых мыл. Э д з а к и, О в а д а, Н о г у т и** (E z a k i H e i h a c h i, O w a d a K e n j i, N o g u c h i S u s u m u), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 9, 1133—1138 (японск.)

63963. **Смешанные мицеллы ионных и неионных поверхностноактивных веществ. Н а к а г а в а, И н о у э** (N a k a g a w a T o s h i o, I n o u e H i d e o), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 5, 636—640 (японск.)

63964. **Поведение ауринтрикарбоксилата аммония как коллоидного электролита. М у к х е р д ж и, Д е й** (Behavior of ammonium aurintricarboxylate as a colloidal electrolyte. M u k h e r j i A n i l K., D e y A r u n K.), J. Colloid Sci., 1958, 13, № 1, 99—102 (англ.)

Измерялись электропроводности χ водн. р-ров ауринтрикарбоксилата аммония (I) при различных конц-иях *c* и т-рах *t* 20—40°. Зависимость χ от $\sqrt{c}$ не согласуется с представлением о I как о простом электролите. Прямые χ (*t*), снятые при разных *c*, пересекаются в точке $\chi = 0$, $t = -36° = t_0$. Это значение занимает промежуточное положение между t_0 простых и колл. электролитов, для которых тем же методом ранее были найдены значения соответственно —40° и от —15 до —35°. Делается вывод, что I ведет себя как колл. электролит и только при очень больших разбавлениях р-ры I приобретают свойства истинных р-ров. С. Френкель

63965. **Об ионных реакциях в полиэлектролитах, предшествующих желатинизации. Т и л е, Ш а х т** (Üger Ionenreaktionen bei Polyelektrolyten, Vorstufen bei der Bildung von Gelen. T h i e l e H., S c h a c h t E.), Z. phys. Chem. (DDR), 1957, 208, № 1—2, 42—58 (нем.)

С помощью равновесного диализа исследована кинетика желатинизации разб. золей альгиновой к-ты (I) при добавлении к ней различных дивалентных катионов. В отличие от моноэлектролитов, в случае которых образующееся при соединении противоположных ионов в-во выпадает в осадок немедленно по превышении произведения растворимостей, I перед выпадением в осадок проходит ряд последовательных ступеней: уменьшение вязкости η, тиксотропия, желатинизация и флокуляция. Последовательный переход от одной ступени к другой осуществляется при увеличении конц-ии *c* катионов. Такое поведение *I* объясняется тем, что первоначально катионы разряжают только часть длинной анионной цепи, а оставшаяся заряженная часть удерживает всю молекулу в р-ре. Прочность связи с полианионом различна для разных катионов и зависит от *c* и формы частиц в р-ре. По степени сродства к I, определяемой путем вытеснения в р-р данного катиона ионом Na, дивалентные катионы образуют следующий ионотропный ряд: Zn, Ca, Cd, Cu, Pb (в порядке возрастания сродства). Электропроводность р-ров убывает в том же порядке. Установлено различное влияние моно- и дивалентных ионов на η: при увеличении *c* первых η монотонно падает, а в случае дивалентных ионов η проходит минимум, затем возрастает (тиксотропия и желатинизация) и, наконец, снова падает (выпадение осадка). Такое поведение обусловлено способностью дивалентных ионов сшивать соседние молекулы I или различные части одной молекулы (в зависимости от *c*. Э. Казбеков

63966. **Исследования полиэлектролитов. XXXVIII. Полиион в растворе простой соли. Н а г а с а в а, К а г а в а** (Studies on polyelectrolytes. XXXVIII. Polyion in simple salt solution. N a g a s a w a M i t s u r u, K a g a w a I k u m i), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 9, 961—969 (англ.)

Обсуждены различные теории р-ров полиэлектролитов и делается попытка выяснить причины расхождений между этими теориями и опытами. Исследована модель полииона в виде сферы с равномерным распределением плотности зарядов, погруженной в бесконечный объем р-ра 1 : 1 — электролита. Принимается, что

полиион заряжен отрицательно, а противоионы и положительные ионы простого электролита идентичны. На основе сопоставления трех различных теорий выводится аналитич. ур-ние распределения потенциала, подробно обсуждаемое в связи с доннановским мембранным потенциалом. Из соответствующей кривой распределения потенциала электрич. свободная энергия системы может быть рассчитана посредством одновременного перехода всех ионов в р-ре из незаряженного в реальное состояние. Объем полииона V определяется при обычном предположении, что электрич. сила отталкивания равна Куновской энтропийной силе. Однако рассчитанное таким образом значение V, которое должно быть наименьшим из всех возможных теоретич. значений V, значительно больше вычисленного по характеристич. вязкости значения. Обсуждены возможные причины этого расхождения. Часть XXXIII см. РЖХим, 1958, 20840. С. Френкель

63967. **Влияние условий приготовления алюминиевых мыл нафтеновых кислот на свойства их олеогелей. Белугина Г. В., Трапезников А. А.,** Коллоидн. ж., 1958, 20, № 1, 3—12

Изучено влияние условий приготовления алюминиевых мыл нафтеновых к-т на свойства их олеогелей в криоскопич. бензоле, авиабензине, газолине и продуктах пиролиза керосина. Показано, что Al-мыла нафтеновых к-т, полученные обычным методом обменного разложения между р-рами $Al_2(SO_4)_3$ и щел. натриевого мыла, обладают менее загущающими свойствами, чем мыла, полученные по разработанному авторами методу сливания реагирующих р-ров в воду при постоянном значении pH 5 и повышенной т-ре. Загущающая способность мыл может быть повышена путем термообработки (в частности, путем сушки при повышенной т-ре), а также понижением конц-ий исходных р-ров. Указано, что на загущающие свойства мыл, структуру и стабильность их олеогелей значительное влияние оказывают соотношение свободной и связанной щелочи, pH среды и т-ра при осаждении мыла. Олеогели, приготовленные в р-рителях, содержащих непредельные углеводороды, менее вязки и менее стабильны, чем олеогели в бензоле. И. Гуревич

63968. **О капиллярной контракции при высыхании в пленках-слоях гелей и пористых дисперсных тел. Остриков М. С., Дибров Г. Д., Данилова Е. П.,** Докл. АН СССР, 1958, 118, № 4, 751—754

Исследована кинетика развития сил капиллярной контракции (F) в процессе высыхания гидрофильных тел. Измерения производились на образцах цемента, микроармированных примесью 1,3% измельченного волокнистого асбеста. Установлено, что при высыхании цемента до его схватывания F проявляются очень слабо. Исследование зависимости F от времени предварительного твердения цементных образцов (сроки твердения — до 1000 час.) показало, что развитие и упрочнение структуры повышает F. F, возрастающие в процессе высыхания образцов, быстро снижаются до нуля под действием паров воды в изотермич. условиях. Нестойкие эффекты снижения F наблюдались и при действии паров бензола и фенола. Показано, что многократное чередование сушки с действием водяных паров завершается возникновением и развитием трещин в образцах цемента. Этими опытами подтверждается роль F в процессах коррозии бетонов. Высказано предположение о возможности борьбы с разрушительным действием F путем применения стойких гидрофобизирующих сорбентов. М. Липец

63969. **Реакции в водных растворах, приводящие к образованию межфазных мембран. VI. Миграция ионов через межфазную мембрану. Иноуэ, Канадзи, Нагаи** (Inoue Yoshiki, Kanazi Yukio, Nagai Hidezaburo), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, **78**, № 7, 926—929 (японск.)

Сообщение V см. РЖХим, 1958, 17287.

63970. **Дисперсия оптического вращения в желатиновых пленках и гелях. Эллиотт** (Optical rotatory dispersion for gelatin films and gels. Elliott A.), Recent advances in gelatin and glue res. London — New York — Paris — Los Angeles, Pergamon Press, 1958, 267—268 (англ.)

Опытные данные по указанной в заголовке дисперсии анализировались методом Моффитта и Янга. Пленки, полученные при высоких т-рах, и холодные очень разб. гели не дают аномальной дисперсии, т. е. не содержат α-спиралей, тогда как в высушенных на холоду пленках наблюдается сильная аномальная дисперсия и, следовательно, они содержат α-спирали. С. Френкель

63971. **Микроскопическое изучение дисперсий каучука в битуме. Нахтигалль, Схон** (Mikroskopische Untersuchungen von Kautschukdispersionen in Bitumen. Nachtigall K., Schoon Th. G. F.), Kolloid-Z., 1958, 156, № 2, 122—132 (нем.)

Методом фазоконтрастной микроскопии исследованы дисперсии (Д) натурального и синтетич. каучуков (I) в битумах. Изучено влияние типа и конц-ии I, типа битума и термич. обработки на кривые распределения частиц по размерам и на реологич. свойства Д. Показано, что частицы I в Д представляют собой шарики, диаметр которых для Д на основе ароматич. битумов порядка 0,5 μ, а при использовании нормальных битумов ~1 μ. Битумы защищают I от окисления, и термич. разложение его наступает лишь при т-рах ⩾ 250°. Длительное хранение Д при комнатной т-ре на рассеянном свете не меняет их свойств. Имеющиеся в битумах кристаллы парафина исчезают после введения I. Авторы считают, что образование агрегатов молекул I в Д объясняется присутствием в битумах темноокрашенных смол и асфальтенов, которые являются осадителями I. Прямой связи между степенью дисперсности частиц I и реологич. свойствами Д не установлено. И. Слоним

63972. **Фактор диффузного отражения суспензии красных кровяных шариков, содержащей краситель. Доньон, Сюке, Дрютель** (Facteur de réflexion diffuse d'une suspension d'hématies contenant un colorant. Dognon André, Suquet Pierre, Drutel Pierre), C. r. Acad. sci., 1958, **246**, № 6, 930—932 (франц.)

Показано. что асимптотич. закон диффузного отражения, установленный ранее (РЖХим, 1958, 42776) для суспензий окрашенных частиц в неокрашенной жидкости, применим и в том случае, если дисперсионная среда обладает (собственным) избирательным поглощением. В отсутствие красителя диффузно отраженный поток играет роль падающего потока в законе Бэра для пропускания. В этой связи предложено обобщение закона Бэра. Резюме авторов

63973. **Экспериментальное исследование образования эмульсий. Тои, Вакэсима** (Experimental investigation of the development of emulsions. Toi Atsutomo, Wakeshima Hiromu), Кобэ сёсэн дайгаку киё. Рикогаку-хэн, Rev. Kobe Univ. Mercant. Marine. Scient. and Technol. Sec., 1955, № 2, 1—8 (англ.)

Изучено образование прямых и обратных эмульсий при понижении взаимной растворимости бензола и воды путем изменения т-ры. Возникновение эмульсий устанавливалось фотометрически по интенсивности рассеянного света. Обсуждены возможные эксперим. ошибки, а также причины расхождения между опытными и вычисленными данными. Л. Кремнев

63974. **О коллоидных свойствах бентонита. VIII. Стабильность эмульсий, содержащих бентонит в качестве эмульгатора. Ватанабэ, Миягути** (Watanabe Takehiko, Miyaguchi Akinori), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 5, 590—593 (японск.)
Сообщение VII см. РЖХим, 1958, 31938.

63975. **Пенообразование в органических растворителях — алкиламмоний-карбоновых кислотах и гептафтормасляной кислоте. Китахара, Кобаяси** (Kitahara Ayao, Kobayashi Tokuko), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 9, 1408—1410 (японск.)

63976. **Исследования в области кониметрии пыли.** Часть III. **Рёбер** (Untersuchungen zur konimetrischen Staubmessung. III. Teil. Roeber R.), Staub., 1957, № 50, 418—449 (нем.; рез англ., франц.)
Измерения отложений пыли в гладких трубках с диам. 1—15 *мм* показали, что средняя стационарная плотность отложений не зависит от диаметра трубки (при «докритических» градиентах скорости воздуха) и сильно зависит от характера пыли и от материала стенок трубки. При правильном выборе параметров кониметра, длительности забора проб и свойств улавливающего вязкого покрытия стеклянной пластинки можно пренебречь оседанием пыли на стенках подводящего канала и сопла, а также отскакиванием осаждаемых пылевых частиц от уже осевших на стекле и избежать искажения дисперсионного состава отобранной пробы пыли в диапазоне размеров частиц от 0,5 до 10 μ. Часть II см. РЖХим, 1957, 76783.
В. Дунский

63977. **Генератор изодисперсных аэрозолей с радиоактивным ионизатором. Сирый** (Генератор ізодисперсних аерозолів з радіоактивним іонізатором. Сірий С. І.), Наук зап. Київськ. держ. пед. н-т, 1957, 26, 45—49 (укр.)
На основе описанных в литературе генераторов Ла Мера и Амелина и Белякова (РЖХим, 1955, 28689) сконструирован усовершенствованный генератор аэрозолей (А), отличающийся тем, что в нем ядра конденсации — газовые ионы — создаются радиоактивным α-излучателем — препаратом RaD. В генераторе получены и изучены А глицерина, касторового и парафинового масел. Пробы А отбирались в металлич. ловушки высотой 10 *см*, на дне которых находились предметные стекла, покрытые основным стеаратом цинка; осевшие капельки А измерялись под микроскопом. При повышении активности ионизатора (увеличении числа ядер конденсации) степень изодисперсности А увеличивается. Дисперсность А можно регулировать в пределах от десятых микрона до 10 μ изменением т-ры испаряемой жидкости и скорости смешения нагретой паро-воздушной смеси с холодным воздухом. З. В.

63978. **Сравнение задерживающей способности различных фильтров при определении весовой концентрации дымов. Гернет Е. В.,** Гигиена и санитария, 1958, № 2, 77—83
Задерживающая способность различных фильтров по отношению к дыму PbO, полученному сжиганием $Pb(CH_3)_4$, определялась путем пропускания через фильтр некоторого объема дыма с весовой конц-ией от десятых долей до нескольких *мг* на 1 *м*³. Счетная конц-ия дыма до и после фильтра находилась с помощью ультрамикрофотометра. Определение весового кол-ва уловленных частиц производилось колориметрич. методом в виде дитизоната Pb. Для электронно-микроскопич. исследования частицы осаждались в электропреципитаторе. Сеточки с пленкой помещались на магнитных держателях, установленных вдоль внутреннего электрода. Размер частиц PbO лежит в пределах 0,02—1,5 μ. Бумажные беззольные фильтры и стеклянные фильтры № 2 и № 3 дают малый проскок, ватные фильтры, стеклянные фильтры № 1 и жидкостные поглотители, сконструированные автором, пропускают значительное кол-во дыма. С. Янковский

См. также раздел *Химия высокомолекулярных веществ* **и рефераты:** Аэрозоли 64732. Золи 64938. Поверхностно-активные в-ва 65703. Мыла 65707, 65713

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Редактор *А. Б. Нейдинг*

63979. **К химии наиболее редких элементов. III. Получение скандия в компактном состоянии. Петру, Прохазка, Гаек** (Beiträge zur Chemie der selten Elemente. III. Darstellung von metallischem Scandium in kompaktem Zustand. Petrů F., Procházka V., Hájek B.), Collect. Czechosl. chem. communs, 1958, 23, № 3, 367—371 (нем., рез. русск.)
См. РЖХим, 1958, 28159.

63980. **Редкоземельные элементы. Новые полезные применения семейства редкоземельных металлов. Манделл** (The rare earths: family of metals seeks profitable new relations. Mandell Mevlin), Duns' Rev. and Mod. Ind., 1958, 71, № 2, 48—53 (англ.)
Обзорная статья. В. Ш.

63981. **Экстракция церия трибутилфосфатом. Николаев А. В., Сорокина А. А., Масленникова А. С.,** Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 1, 160—164
Описан метод выделения Ce из монацитовых остатков и хлоридных огарков лопарита и очистки его от редкоземельных элементов (РЗЭ) экстракцией Ce(4+) трибутилфосфатом (ТБФ) из азотнокислых р-ров. Исходные в-ва переводят в двойные сульфаты, а затем с помощью едкой щелочи в гидроокиси, которые после предварительной обработки водой (гашения) высушивают для окисления Ce(3+) в Ce(4+) при 120—130°. После растворения в крепкой HNO_3 Ce(4+) экстрагируют ТБФ из 6—8 н. HNO_3 при отношении органич. и водн. фаз, равном 1 : 1. Органич. фазу промывают для повышения чистоты Ce несколько раз 5—3 н. HNO_3, после чего Ce реэкстрагируют равным объемом 5 н. HNO_3, содержащей H_2O_2. Метод позволяет извлечь 93—98% Ce ~98%-ной чистоты. Для повышения % извлечения Ce авторы рекомендуют к исходному р-ру добавлять $KBrO_3$, а ТБФ предварительно обрабатывают р-ром Ce(4+) с целью удаления восстановителей. Метод позволяет практически нацело отделить Ce^{144} от Pr^{144}. При экстрагировании Ce(4+) ТБФ не обнаружено высаливающего действия РЗЭ. А. Соловкин

63982. **Йодидный метод рафинирования циркония. К вопросу о зависимости скорости отложения металла от температуры раскаленной циркониевой нити. Емельянов В. С., Быстров П. Д., Евстюхин А. И.** В сб.: Некоторые вопр. инж. физ. Вып. 2. М., 1957, 15—23
Обсужден вопрос о зависимости скорости отложения металлич. Zr (*M*) от т-ры раскаленной Zr-нити (*t*) в процессе рафинирования Zr йодидным методом. По мнению авторов, основным механизмом переноса в-ва в реакционном аппарате является диффузия, причем

влияние t на величину коэф. диффузии несравненно слабее, чем влияние на величину градиента конц-ий йода. Поэтому при сравнительно низких давлениях ZrJ_4 $M = A \cdot P_J$, где A — коэф., не зависящий от t, а P_J — давление йода около поверхности нити, определяемое t и связанное с общим давлением в аппарате $P_{(общ)}$ соотношением $P_J + P_{ZrJ_4} = P_{(общ.)} = \text{const}$, $P_{(общ.)}$ является функцией от т-ры стенок аппарата и не зависит от t; вследствие этого, когда выполняется условие $P_J \approx P_{(общ.)}$, наблюдается горизонтальный ход кривой зависимости M от t. В общем случае в широком интервале значений P_{ZrJ_4} отложение Zr представлено как суммарный эффект противоположно действующих р-ций: 1) диссоциации $ZrJ_4 \rightleftarrows Zr + 4J$ с осаждением Zr на нити и 2) образования низшего йодида, напр. $ZrJ_4 + Zr \rightleftarrows 2\,ZrJ_2$, с обратным переходом Zr в газовую фазу. Р-ция (2) характеризует физ. смысл энергии активации Q_a в ур-нии $\lg M = \text{const} - Q_a/RT$ (Döring J. H., Moliere K., Z. Elektrochem., 1952, 56, № 4, 403), которая, как показали авторы, возрастает с увеличением P_{ZrJ_4}. Полученные на основании указанных предположений числовые данные позволяют понять экспериментально наблюдаемый ход M как функции t. А. Соловкин

63983. **Очистка и применение селена. Накагава** (Purity and application of selenium. Nakagawa), Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1956, **24**, № 11, 529—533 (японск.)

63984. **К проблеме β-вольфрама. Нёйгебауэр, Хегедюс, Мильнер** (Zum Problem des β-Wolframs. Neugebauer J., Hegedüs A. J., Millner T.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1958, **293**, № 5-6, 241—250 (нем.)

WO_2, содержащий примесь KCl, восстанавливается действием H_2 до смеси α- и β-W; в присутствии паров H_2O может быть получен β-W, на рентгенограммах которого отсутствуют линии примесей. Т-ра превращения β-W → α-W изменяется в зависимости от наличия примесей в интервале 520—820°. В присутствии небольшой примеси из WO_3 образуется грубозернистый β-W с отношением $O:W < 0{,}01$. Превращение α-W в β-W не может быть осуществлено ни в токе O_2, ни в токе H_2O. В β-W, полученном восстановлением рентгеноаморфного WO_3 водородом при 500°, атомное отношение $O:W \approx 0{,}066$; примесь O или других загрязнений, напр. P, по мнению авторов, необходима для осуществления структуры β-W. И. Рысс

63985. **Экстрагирование урана в виде анилинуранилтриацетата. Вдовенко В. М., Лазарев Л. Н.,** Ж. неорган. химии, 1958, **3**, № 1, 155—159

Спектрофотометрически с применением метода непрерывных изменений установлено, что из буферных р-ров, содержащих 0,05 M $UO_2(NO_3)_2$, 1 M HNO_3 и < 0,2 M CH_3COOH (II) (pH водн. фазы ∼4,2), анилин (I) экстрагирует U в виде комплекса $C_6H_5NH_3[UO_2(CH_3COO)_3]$ (III), константа устойчивости которого в водн. р-ре равна 0,13 ± 0,01. Максимумы поглощения органич. и водн. р-ров III в области длин волн 420—480 $m\mu$ лежат при 430, 444 и 460 $m\mu$ и совпадают с максимумами поглощения, найденными для ацетатных р-ров, содержащих $[UO_2(CH_3COO)_3]^-$ (Ahrland S., Acta Chem. Scand., 1951, 5, 199). При низких конц-иях CH_3COOH в р-ре извлечение U в I происходит в формах, отличных от III, со значительно меньшим коэф. распределения. Зеленовато-желтый осадок III, полученный при добавлении бензола к р-ру уранилацетата в стехиометрич. смеси 17 M II с I, хорошо растворим в I, спиртах, кетонах, практически нерастворим в эфире, хлорированных углеводородах и бензоле. А. Соловкин

63986. **Экстракция урана органическими растворителями. Окада, Ниси, Уэда,** Кёто дайгаку когаку кэнкюдзё ихо, Bull. Engng Res. Inst. Kyoto Univ., 1956, **10**, 23—24 (японск.)

63987. **Гидрат дихлоройодида калия. Аллисон, Чизман** (A hydrate of potassium dichloroiodide. Allison G. F., Cheesman G. H.), J. Chem. Soc., 1958, March, 1177—1178 (англ.)

Противоречия в литературных данных о свойствах $KJCl_2$ (I) авторы объясняют существованием, помимо I, и $KJCl_2 \cdot H_2O$ (II). Для получения II к взвеси 5 г KCl в 2—3 *мл* воды добавляют теоретич. кол-во J_2 и при 80—90° вводят Cl_2 до растворения всего J_2; при охлаждении выкристаллизовывается II; т. пл. II в запаянном капилляре 50—60°. I образуется при действии Cl_2 на тонкоизмельченный $KJBr_2$; I не плавится и белеет выше 200°. Давления диссоциации I при 32,5; 53,2; 71,5; 81,5; 92,0; 100; 111; 124; 132 и 138° равны соответственно 3,4; 5,6; 19,2; 32,8; 48,7; 67,6; 79,1; 123,9; 189,0 и 250,3 *мм*. Дебаеграммы I, II и KCl различны. И. Рысс

63988. **Исследование термического разложения фосфита натрия. Эбель, Буш, Херцог** (Etude de la décomposition thermique des phosphites de sodium. Ebel Jean-Pierre, Busch Norbert, Hertzog Gérard), Bull. Soc. chim. France, 1958, № 2, 203—207 (франц.)

Однозамещенный фосфит Na (I) в интервале 110—150° количественно превращается в $Na_2H_2P_2O_5$ (II) с выделением воды. При 225° начинается разложение II, сопровождающееся образованием небольшого кол-ва PH_3, ортофосфата (III) и пирофосфата (IV). При 250° образуется большее кол-во PH_3, а в составе твердых продуктов р-ции обнаруживаются III, IV, триполифосфат (V) и более высокомолекулярные фосфаты. В интервале 250—325° II разлагается нацело, образуя триметафосфат (VI), V и PH_3. При 275° образуется небольшое кол-во нерастворимого в-ва. При 325° в продуктах р-ции обнаруживается только V и VI. Na_2HPO_3 (VII) начинает разлагаться при 200°. Основным продуктом разложения VII является IV, который образуется наряду с небольшим кол-вом III, исчезающим, однако, при 400—500°. Кроме того, продукт р-ции содержит нерастворимое в воде в-во, образование которого авторы связывают с восстановлением VII. По предположению авторов, этот продукт представляет собой смесь фосфористых водородов неопределенного состава и красного фосфора. Выделение PH_3 не наблюдается. Разложение I и VII при давлении N_2 10 *мм* рт. ст. и при атмосферном давлении ведет к образованию тождественных продуктов. Н. Полянский

63989. **Соединение $CaO \cdot Ti_2O_3$. Брайт, Роуленд, Вурм** (The compound $CaO \cdot Ti_2O_3$. Bright Norman F. H., Rowland John F., Wurm Joseph G.), Canad. J. Chem., 1958, **36**, № 3, 492—495 (англ.)

Электролизом расплава $CaCl_2$, содержащего перовскит ($CaO \cdot TiO_2$), получено соединение $CaO \cdot Ti_2O_3$ (I). Результаты рентгенографич. исследования I показывают, что I кристаллизуется в ромбич. сингонии, a 9,73; b 9,99; c $3{,}14_7$ A; $Z = 4$; ф. гр. $Bbmm$. Попытки получить I неэлектролитич. путем не удались. В. Штерн

63990. **Морфология и растворимость трикальцийфосфата. Андо** (Ando Jumpei), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, **60**, № 5, 535—538 (японск.)

63991. **Получение фторида бора в лабораторных условиях. Тан Ху,** Хуасюэ тунбао, 1957, № 7, 57—58 (кит.)

63992. **Высокая степень очистки борной кислоты методом ионного обмена, в частности для получения боратных люминофоров. Вицман, Мюллер-**

Бушбаум (Hochreinigung von Borsäure durch Ionenaustauscher, insonderheit zur Darstellung von Boratluminophoren. Witzmann H., Müller-Buschbaum H. K.), Z. analyt. Chem., 1958, **159**, № 5, 348—352 (нем.)

Для удаления следов Fe из борной к-ты (I), предназначенной для получения люминофоров, Fe(3+) ($\sim 3 \cdot 10^{-5}$ *г* Fe на 1 *г* I) восстанавливают аскорбиновой к-той до Fe(2+) и в виде комплекса с α,α′-дипиридилом сорбируют смолой вофатит CP, предварительно отмытой от Fe. Конц-ия Fe в конечном продукте $\sim 3 \cdot 10^{-7}$ *г* Fe на 1 *г* I. Применение купферона в качестве комплексообразователя дает менее удовлетворительные результаты. Н. Чудинова

63993. **Очистка и некоторые свойства тетрахлорида титана. Саэки, Фунаки** (Saheki Yuzo, Funaki Koemon), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, **78**, № 6, 754—759 (японск.)

63994. **Об одном перекисном соединении свинца. Леко, Рекалич** (О jедном перокси-jедињењу олова. Леко Александр М., Рекалић Владимир J.), Гласник Хем. друштва, 1957, **22**, № 4, 193—199 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Предложен метод получения перекисного соединения Pb взаимодействием 1 н. р-ра Na_2CO_3 (40 *мл*) с 1 н. р-ром (40 *мл*) $Pb(NO_3)_2$ в присутствии 30%-ной H_2O_2 (40 *мл*). Получено соединение приближенного состава $7PbO \cdot 5CO_2 \cdot 2O$. Из резюме авторов

63995. **Получение P_2S_5. Коутник, Бенеш** (Preparace sirníku fosforečného. Koutník Vilem, Beneš Jan), Chem. průmysl, 1958, **8**, № 2, 81—82 (чешск.; рез. русск., нем.)

Разработан простой способ получения P_2S_5 достаточной чистоты в обычном лабор. устройстве и установлены наиболее выгодные условия р-ции. Максим. выход в случае применения чистого α-хлорнафталина при оптимальных условиях составлял 65% (в пересчете на белый P). Резюме авторов

63996. **Образование γ-двуокиси марганца в мокром процессе. Часть I. Оцука** (Ohtsuka Atsushi), Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1957, **25**, № 9, 486—488 E-101 (японск.; рез. англ.)

Методами рентгенографическим, электронномикроскопическим, термогравиметрическим и дифференциального термич. анализа исследовались образцы γ-двуокиси марганца (I), полученные мокрым процессом, при котором гидроокись Mn(2+), приготовленная смешением р-ров $MnSO_4$ со щел. р-рами, окисляется аэрацией и затем обрабатывается HNO_3, и образцы **I**, полученные электролитич. путем. В обоих случаях результаты исследования характеризуют хорошо откристаллизованный пиролюзит. Автор рекомендует получать I мокрым процессом. Из резюме автора

63997. **Химическое строение карбида железа. Гостев М. И., Клячко Ю. А.,** Хим. наука и пром-сть, 1958, 3, № 1, 134—135

Исследована р-ция между $FeCl_3$ и Fe_3C, выделенным из стали после низкотемпературного (200°) (образец I) и высокотемпературного (600°) (образец II) отпуска. Хим. состав и рентгеноструктурная характеристика I и II одинакова. Р-ция $FeCl_3$ с **I** протекала по ур-нию $2Fe_3C + 6FeCl_3 \rightarrow 9FeCl_2 + Fe_3C_2$, а с **II** по ур-нию $Fe_3C + 2FeCl_3 \rightarrow 3FeCl_2 + Fe_2C$. Различие в действии $FeCl_3$ на I и II происходит, по мнению авторов, из-за возникновения в зависимости от т-ры отпуска изомерии по типу хим. связи. В. Штерн

63998. **Литий и его соединения. Лейдлер** (Lithium and its compounds. Laidler D. S. Lect., Monogr. and Repts. Roy. Inst. Chem., 1957, № 6, 33 pp., ill.) (англ.)

Обзор. Библ. 68 назв. А. Н.

63999. **Включение растворителя в солях бериллия с органическими кислотами. IV. Оксиацетат бериллия и пиридин. V. Оксипропионат бериллия, оксихлорацетат бериллия. Хардт** (Lösungsmitteleinschlüsse bei organischen Berylliumsalzen. IV. Berylliumoxyacetat und Pyridin. V. Berylliumoxypropionat, Berylliumoxychloracetat. Hardt Horst Dietrich), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, **292**, № 5—6, 257—261; **293**, № 1—2, 47—52 (нем.)

IV. Описанный ранее (Steinmetz, Z. anorgan. und allgem. Chem., 1907, **54**, 217) продукт присоединения (I) пиридина (Py) к оксиацетату Be (II), для которого была предложена ф-ла $Be_4O(OOCCH_3)_6 \cdot 3Py$, в действительности относится к изученному автором ряду основных ацетатов Be, включающих р-ритель (часть III, РЖХим, 1958, 46214). Термогравиметрич. анализ дает для **I** ф-лу $Be_4O_m(OOCCH_3)_{8-2m}$ ($m \approx 2{,}4$), содержание Py равно 33—57%. При т-ре > 200° из **I** отгоняется чистый **II** по р-ции $3Be_4O_m(OOCCH_3)_{8-2m} = (4-m)Be_4O(OOCCH_3)_6 + (4m-4)BeO$. **I** образует двулучепреломляющие кристаллы. Рентгенограмма показывает, что **II** находится в **I** в α- и в β-формах, причем переход β → α идет очень медленно. При соприкосновении с водой **I** отщепляет Py, горячая вода гидролизует **I** с образованием $Be(OH)_2$. При нагревании с этанолом **I** образует продукты присоединения этанола к **II**; с метанолом получается гель, содержащий CH_3OH и Py.

V. Свежеприготовленные оксипропионат (III), оксихлорацетат (**IV**) и оксибромацетат Be (**V**) содержат избыток соответствующей к-ты, который десорбируется при 130°; при их перегонке остается некоторое кол-во BeO. Препараты **III**, **IV** и **V** представляют собой основные соли состава $Be_4O_m(OOCCH_2R)_{8-2m}$, где $R - CH_3$, Cl, B и $1 < m < 4$, включающие избыток к-ты. **III** дает продукты присоединения с метанолом и этанолом. Из р-ров **IV** и **V** в Py выпадают осадки, включающие Py и сходные по свойствам с I. И. С.

64000. **О новых тройных солях, содержащих $Mg(OH)_2$ или $Ca(OH)_2$. Накаяма** (Nakayama Michio), Нихон сио гаккайси, Bull. Soc. Salt Sci., Japan, 1956, **10**, № 4, 188 (японск.)

64001. **Бориды, карбиды, силициды и нитриды. Томонари** (Tomonari Tadao), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, **59**, № 11, 1272—1278 (японск.)

64002. **Изоцианаты серной и пиросерной кислот. Аппель, Гербер** (Isocyanate der Schwefelsäure und der Dischwefelsäure. Appel R., Gerber H.), Angew. Chem., 1958, **70**, № 9, 271 (нем.)

Пиросульфурилизоцианат $S_2O_5(NCO)_2$ получен взаимодействием жидкой сухой SO_3 с цианатом K с последующим удалением избытка SO_3 и возгонкой полученного твердого остатка в вакууме при нагревании. Иглообразные кристаллы $S_2O_5(NCO)_2$, т. пл. 26°, гидролизуются с образованием амидосульфоновой к-ты и выделением CO_2. Ю. Харитонов

64003. **О химических свойствах гидридов церия. Кост М. Е.,** Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 12, 2689—2693

Установлено, что кратковременная (5—10 мин.) обработка CeH_3 двуокисью углерода приводит к поверхностной пассивации CeH_3 и в значительной мере устраняет трудности, связанные с легкой воспламеняемостью CeH_3 на воздухе. Изучение гидролиза CeH_3 и CeH_2 показало бо́льшую активность CeH_3 по сравнению с CeH_2 и не обнаружило дифференцированного выделения H_2. Гидролиз CeH_3 при 20° протекает энергично и заканчивается за 40—50 мин., при 0° — значительно медленнее. CeH_2 при 20° не гидролизуется даже за 10 час. Разработан новый метод получения безводн. $CeBr_3$ действием HBr на CeH_3. В кварцевую трубку,

заполненную CO_2, помещают лодочку с металлич. Ce. В трубку пускают H_2 до насыщения Ce, включают печь и пропускают HBr. При 600—700° происходит энергичная р-ция с увеличением объема и побелением продукта р-ции. Через 15—20 мин. печь выключают. Охлаждение $CeBr_3$ производят в токе HBr. Выход $CeBr_3 \sim 80\%$.
Ю. Муромский

64004. О гидридах церия. Михеева В. И., Кост М. Е., Ж. неорган. химии, 1958, **3**, № 2, 260—268

Гидрированием Ce при комнатной т-ре без предварительной термич. обработки получен гидрид состава CeH_3 (в некоторых опытах наблюдалось поглощение H_2 до $CeH_{3,15}$). Изучением кривых скорости гидрирования и зависимости состава гидридов от т-ры установлено, что наряду с гидридами переменного состава образуются CeH_2 и CeH_3. Уточнены условия получения CeH_2 и CeH_3. Гидрид CeH_3 устойчив до 200° и при дальнейшем нагревании разлагается с образованием CeH_2. Т-ра плавления CeH_2 1080° (разл.). Существование CeH_3 подтверждается синтезом $Ce(AlH_4)_3$.
Резюме авторов

64005. Сульфиды и оксисульфиды гадолиния, диспрозия и эрбия. Флаво, Гиттар, Лорье, Патри (Les sulfures et oxysulfures de gadolinium, dysprosium et erbium. Flahaut Jean, Guittard Micheline, Loriers Jean, Patrie Madeleine), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 25, 2291—2293 (франц.)

При действии H_2S на Gd_2O_3 и Dy_2O_3 при 800° образуются α-формы сульфидов с примесями небольших кол-в оксисульфидов. При 1000° образуются γ-Gd_2S_3 и δ-Dy_2S_3. С Er_2O_3 H_2S взаимодействует менее интенсивно, образуя при нагревании до 1000° оксисульфид; сульфид получается только при более высокой т-ре. Последние следы O удаляются только при нагревании до 1250°. Более чистые α-формы сульфидов Gd и Dy получают термич. диссоциацией полисульфидов при 800°. Кристаллич. структуры α-форм не определялись. γ-Формы кристаллизуются в куб. сингонии. δ-Сульфид Er имеет монокл. структуру. Полисульфиды типа MS_2 получают взаимодействием сульфидов с S в запаянной трубке при 600°. Аналогично полисульфидам элементов цериевой группы, эти в-ва имеют тетрагон. структуру. Оксисульфиды типа M_2O_2S получают аналогично подобным соединениям элементов цериевой группы. Их решетки также гексагональны, причем отношение параметров $c:a$ возрастает с порядковым номером элемента. Эти в-ва нерастворимы в 0,1 н. HCl. Dy и Er подобно Y образуют соединения типа M_5S_7. Их получают нагреванием δ-сульфидов с металлич. Al в вакууме при 1300—1350°. Эти в-ва имеют монокл. структуру. Сульфиды Dy и Er типа MS не удалось получить восстановлением δ-модификаций сульфидов Al при 1450°. Желтый GdS с куб. решеткой получен действием Al на эквимолярную смесь Gd_2S_3 и Gd_2O_2S.
Н. Полянский

64006. Некоторые новые тримеры фосфонитрилдигалогенидов. Райс, Даш, Холден, Кон (Some new trimeric phosphoronitridic dihalides. Rice Rip G., Daasch L. W., Holden J. R., Kohn E. J.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1958, **5**, № 3, 190—200 (англ.)

Взаимодействием галогенидов P с NH_4Br и NH_4Cl в р-ре $C_2H_2Cl_4$ получены белые кристаллич. $P_3N_3Cl_5Br$ (I), $P_3N_3Cl_4Br_2$ (II) и $P_3N_3Cl_2Br_4$ (III). Для получения I использована смесь $PCl_5 + NH_4Br$, выход 20%, т. пл. 122,5—123,5°. Р-ция $PCl_5 + Br_2$ (1 : 1) с NH_4Cl ведет к образованию только $(PNCl_2)_4$. Свободный Br_2 не бромирует $(PNCl_2)_3$ в условиях получения **I**. Авторы полагают, что промежуточным продуктом р-ции образования I является $P_3Cl_{14}Br$. II образуется при р-ции $PBr_3 + PCl_5$ (3 : 2) с NH_4Cl, т. пл. 132,5—135,0°. **III** получен взаимодействием $PCl_3 + Br_2$ (1 : 1) с NH_4Br, т. пл. 167,5—169,0°. Ф-лы всех полученных в-в установлены элементарным анализом, определением мол. веса, рентгенографически и ИК-спектрами. Показано, что физ. свойства соединений почти линейно изменяются при последовательном замещении Cl на Br в $P_3N_3Cl_6$.
В. Рословский

64007. Химия серы. 41. О реакции сероводорода с хлорсульфанами, хлором или бромом (синтез низших сульфанов). Фехер Крузе. 42. О синтезе хлорсульфанов S_5Cl_2, S_6Cl_2, S_7Cl_2 и S_8Cl_2. 43. О получении индивидуальных бромсульфанов S_nBr_2 превращением соответствующих хлорсульфанов S_nCl_2 с помощью бромистого водорода. Фехер, Ристич (Beiträge zur Chemie des Schwefels. 41. Über die Reaktion des Schwefelwasserstoffes mit Chlorsulfanen bzw. Chlor oder Brom (Synthese niederer Sulfane). Fehér F., Kruse W. 42. Über die Synthese der Chlorsulfane S_5Cl_2, S_6Cl_2, S_7Cl_2 und S_8Cl_2. 43. Über die Darstellung definierter. Bromsulfane S_nBr_2 durch Umwandlung entsprechender Chlorsulfane S_nCl_2 mit Hilfe von Bromwasserstoff. Fehér F., Ristic S.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1958, **293**, № 5-6, 302—306, 307—310, 311—313 (нем.)

41. При взаимодействии избытка сухого жидкого H_2S с хлорсульфанами по ур-нию $2H_2S + S_nCl_2 \rightarrow HS_{n+2}H + 2HCl$ (1) образуют сульфаны. При —80° р-ция (1) с S_2Cl_2 и S_3Cl_2 идет медленно, завершаясь в течение нескольких часов. Получены с почти колич. выходом H_2S_4 и H_2S_5, содержащие лишь немного высших гомологов. По-видимому, р-ция (1) является автокаталитической и ускоряется под действием образующегося HCl. С SCl_2 р-ция (1) идет мгновенно, получающийся трисульфан сильно загрязнен. При т-рах выше —80° взаимодействие SCl_2 с H_2S дает смесь «сырых сульфанов», содержащую повышенное кол-во трисульфана. Жидкий Cl_2 бурно реагирует с H_2S при —80°, образуя смесь сульфанов, содержащую H_2S_3, H_2S_4 и некоторое кол-во H_2S_2 и высших гомологов. Так же взаимодействует с H_2S р-р Cl_2 в CS_2. Жидкий Br_2 реагирует с H_2S медленнее, в полученной смеси преобладают H_2S_3 и H_2S_4.

42. Метод получения высших хлорсульфанов взаимодействием избытка SCl_2 с сульфанами с последующей отгонкой избытка реагента распространен на р-ции S_2Cl_2 с сульфанами. Р-цией S_2Cl_2 с H_2S, H_2S_2, H_2S_3 и H_2S_4 получены с колич. выходом соответственно S_5Cl_2, S_6Cl_2, S_7Cl_2 и S_8Cl_2. Спектры комб. расс. показывают отсутствие в продуктах растворенной серы. S_5Cl_2 и S_6Cl_2 по спектрам комб. расс. и другим свойствам идентичны продуктам, синтезированным ранее, исходя из SCl_2. Высшие члены ряда S_7Cl_2 и S_8Cl_2 отличаются более темной окраской и пониженной летучестью.

43. Действием сухого HBr на хлорсульфаны S_nCl_2 при комнатной т-ре получен ряд бромсульфанов S_nBr_2 с $n = 2—8$. Р-ция $S_nCl_2 + 2HBr \rightarrow S_nBr_2 + 2HCl$ идет с колич. выходом, и при навеске ~ 30 *г* завершается за 1—2 часа. Бромсульфаны представляют собой масла, окрашенные в коричнево-красный цвет. С ростом длины цепи интенсивность окраски уменьшается. Сообщение 40, см. РЖХим, 1958, 38877.
И. Слоним

64008. Об изомере тионилимида и его солях. Бекке-Геринг, Шварц, Шписс (Über ein Isomeres des Thionylimids und dessen Salze. Becke-Goehring Margot, Schwarz Rudolf, Spiess Wolfram), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1958, **293**, № 5-6, 294—301 (нем.)

Красный изомер тионилимида HOSN (I) образуется при прибавлении р-ра $SOCl_2$ (II) в $CHCl_3$ (III) в насыщ. аммиаком взвесь CaO в **III** при 20°. Отфильт-

рованный темно-красный р-р **I** сильно концентрируют в вакууме, отделяют от осадка и выпаривают в вакууме при возможно более низкой т-ре. **I** очищается растворением в C_6H_6, отделением осадка и испарением р-рителя, а затем повторением тех же операций с абс. эфиром. При комнатной т-ре **I** быстро превращается в коричневый полимер (**IV**). При медленном смешении р-ров **I** и **II** в CCl_4 образуются тритиазилхлорид $(ClSN)_3$ и HCl; при введении NH_3 в р-р **I** в $C_6H_5NO_2$ образуется имидодисульфинимид $HN[S(O)NH_2]$. В р-ре в охлажд. петр. эфире протекает р-ция $II + 4NH_3 \rightarrow NH_4[OSN]$ (**V**) $+ 2NH_4Cl$; красный **V** извлекается спиртом, но не может быть выделен из него без разложения. Загрязненный Li[OSN] получен р-цией C_6H_5Li или C_4H_9Li со свежеприготовленным р-ром **I**. При смешении эфирных р-ров **I** и $(C_6H_5)_3CNa$ выделяется рентгеноаморфный коричнево-фиолетовый Na[OSN]. Все описанные р-ции проводятся в атмосфере сухого N_2. Гидролиз $[OSN^-]$ приводит к образованию S, HSO_3^-, $S_2O_3^{2-}$, $S_3O_6^{3-}$ и $H_2NSO_3^-$ (промежуточно образуется NH_2OH). Приведен ИК-спектр **IV**. Обсуждены свойства и вероятное строение **I, IV**, $[OSNH]_4$ и изомеров **I**.

И. Рысс

64009. **О способности галогенидов двухвалентного марганца в образовании неводных кристаллосольватов. Чхенкели А. З.**, Сакартвелос ССР Мецниеребата Академиис моамбе, 1957, **19**, № 4, 415—419 (груз.); Сообщ. АН ГрузССР, 1957, **19**, № 4, 415—419 (русск.)

$MnCl_2$, $MnBr_2$ и MnJ_2 присоединяют 1, 2, 3, 4 и 6 (только MnJ_2 в $MnJ_2 \cdot 6CH_3OH$) молекул кислородсодержащих органич. в-в. По способности к образованию кристаллосольватов Mg^{2+} уступает Mn^{2+} и приближается к элементам группы Fe в 2-валентном состоянии. Аммиакаты галогенидов Mn^{2+} более богаты молекулами NH_3, чем кристаллосольваты Mn^{2+} с молекулами кислородсодержащих органич. в-в, и связь между солями и р-рителем в 1-м случае сильнее, чем во 2-м.

Резюме автора

64010. **Успехи химии комплексных соединений. Звягинцев О. Е.**, Хим. наука и пром-сть, 1958, **3**, № 1, 93—97

Обзор. Библ. 22 назв.

В. Ш.

64011. **Комплекс одновалентной меди с роданидом. Стрельцова Е. М., Петрашень В. И.**, Тр. Новочерк. политехн. ин-та, 1958, **69/83**, 155—161

Методом растворимости определен состав комплексного аниона $[Cu(SCN)_n]^{(n-1)-}$, образующегося при растворении CuSCN в водн. р-рах NH_4SCN, в интервале конц-ий NH_4SCN 0,5—6,0 *моль/л*. Найдено $n = 4$. Тем же, а также потенциометрич. методом определена константа нестойкости комплекса $[Cu(SCN)_4]^{3-}$. Найдено среднее значение $\sim 2 \cdot 10^{-11}$.

Ю. Харитонов

64012. **Образование внутрикомплексных соединений двухвалентной меди с аммониевой солью ауринтрикарбоновой кислоты. Часть I. Физико-химическое исследование состава, строения и устойчивости. Мукхерджи, Дей** (Chelate formation of ammonium aurintricarboxylate with bivalent copper. Part I. Physico-chemical investigation of the composition, structure and stability. Mukherji Anil K., Dey Arun K.), Analyt. chem. acta, 1958, **18**, № 4, 324—329 (англ.)

Исследовано образование окрашенных внутрикомплексных соединений $Cu(2+)$ с NH_4-солью ауринтрикарбоновой к-ты (I), имеющих λ(макс.) при 540 *мμ*. Установлено образование комплекса с отношением $Cu : I = 1 : 2$. Для исследования применен метод непрерывных изменений с использованием спектрофотометрич. измерений и измерений электропроводности. Установлено, что комплексообразование имеет место между фенольным и примыкающим карбоксильным атомами кислорода. Для исследуемого комплекса вычислена из спектрофотометрич. данных константа образования ($6{,}45 \cdot 10^8$) и свободная энергия образования при 25° (—14,6 *ккал*).

Из резюме авторов

64013. **Комплексы двухвалентной меди с аминоспиртами. Кирсон** (Les complexes cuivriques des alcools aminés. Kirson B.), Bull. Soc. chim. France, 1958, № 2, 223—226 (франц.)

Спектрофотометрическими измерениями (методом непрерывных изменений) установлен состав комплексов $Cu(2+)$ с аминами, аминоспиртами, диаминами и диаминоспиртами. Моноаминоспирты (А): этаноламин, N-диэтилэтаноламин, амино-3-пропанол-1, диэтиламино-3-пропанол-1, как и пропиламин, образуют комплексы типа CuA_4, т. е. координационная связь $Cu(2+)$ со спирт. группой не возникает. В случае диаминоспирта (Б), в котором группа ОН находится в α-положения к обеим группам NH_2 (диамино-1,3-пропанол-2), образуется, как и в случае диэтилентриамина, комплекс $Cu_2Б_3$, где координационная емкость Б больше, чем 2 (координационные связи с группой ОН и двумя группами NH_2). Однако комплекс с амино-1-диэтиламино-3-пропанолом-2 (В) имеет состав $CuВ_2$, как и комплекс с 1,3-бутилендиамином; автор считает, что в случае В связь с группой ОН не возникает из-за стерич. препятствий. Потенциометрич. измерения подтвердили приведенный выше состав комплексов $Cu(2+)$ с А, Б и В. Изучено также каталитич. разложение H_2O_2 перечисленными комплексами. Связь $Cu(2+)$ с группой ОН в комплексе $Cu_2Б_3$ очень непрочна и легко разрушается в присутствии H_2O_2.

Л. Волштейн

64014. **Термическая устойчивость фталоцианина меди. Лотон** (The thermal stability of copper phthalocyanine. Lawton Emil A.), J. Phys. Chem., 1958, **62**, № 3, 384 (англ.)

Фталоцианин Cu (I) не изменяется при непродолжительном нагревании в вакууме до 900°. ИК-спектры поглощения I до и после его нагревания в течение 1 часа при 800° не различаются между собой, что также указывает на отсутствие изменений I при термич. обработке. Столь высокую термич. устойчивость авторы связывают с большой энергией активации р-ции разложения **I**. Для изучения хода этой р-ции наблюдалось изменение давления при нагревании **I**. Судя по показаниям манометра, до 500° **I** не разлагается. Выше 550° давление в системе непрерывно возрастает, достигая после 2 суток нагревания 945 *мм* рт. ст. После 5 суток нагревания разлагается 9% **I** с образованием газообразных продуктов, в составе которых предполагается HCN. Аналогичный процесс разложения установлен при нагревании полимерных форм **I**. Спектр образующегося при этом гептабензо-*бис*-(тетраазопорфин)-димеди (**II**) и других полимерных форм имеет полосы поглощения при 7,5—7,6; 9,1—9,2 и 13,5—13,6 μ. Из этой смеси сублимацией в высоком вакууме при 530° легко удаляется **I**. Дальнейшее повышение т-ры вызывает только разложение остатка с выделением газообразных продуктов, содержащих главным образом HCN. Следовательно, **II** в отличие от **I** не возгоняется.

Н. Полянский

64015. **Комплексные соли высших жирных кислот. V. Фишел** (Săruri complexe ale acizilor graşi superiori (V). Fişel Simon), Studii şi cercetări ştiinţ. Acad. RPR Fil. Iaşi Chim., 1956 (1957), **7**, № 2, 13—17 (рум.; рез. русск., франц.)

Получены 22 соединения Cu-солей пальмитиновой и стеариновой к-т с гетероциклич. и ароматич. аминами типа $CuAc_2A$, где Ас — $(C_{15}H_{31}COO^-)$ или $C_{17}H_{35}COO^-$; А — $C_6H_5NH_2$; *м*- и *n*-$CH_3C_6H_4NH_2$; *n*-$CH_3OC_6H_4NH_2$; *м*- и *n*-$ClC_6H_4NH_2$; α-, β- и γ-$CH_3C_5H_4N$; C_9H_7N; *изо*-C_9H_7N. Часть IV см. РЖХим, 1957, 668.

В. Штерн

64016. Образование комплексов цинка с пирокатехиндисульфоновой кислотой в водном растворе. Нясянен (Complex formation of zinc with catecholdisulphonic acid in aqueous solution. Näsänen Reino), Suomen kem., 1958, **31**, № 1, B19—B22 (англ.)

По данным потенциометрич. титрования различных смесей перхлората Zn с 2-замещ. Na-солью пирокатехиндисульфоновой к-ты (H_4A) в водн. р-ре образуются комплексы состава $ZnHA^-$, ZnA^{2-} и ZnA_2^{6-}. При 25° константа равновесия (K) р-ции $Zn^{2+} + H_2A^{2-} \rightleftarrows ZnA^{2-} + 2H^+$ равна $(1,44 \pm 0,008) \cdot 10^{-10}$ и лишь незначительно зависит от величины соотношения конц-ий Zn^{2+} и Na_2H_2A. K р-ции $ZnA^{2-} + H^+ \rightleftarrows ZnHA^-$ равна $0,475 \cdot 10^6$ и также мало зависит от соотношения конц-ий Zn^{2+} и Na_2H_2A. Величина pK р-ции $ZnA^{2-} + H_2A^{2-} \rightleftarrows ZnA_2^{6-} + 2H^+$ изменяется от 13,98 до 13,19 с изменением соотношения $[Na_2H_2A]:[Zn^{2+}]$ от 2 : 1 до 6,67 : 1. Добавки нейтр. соли, напр. KCl, значительно изменяют соотношение между тремя комплексами Zn в р-ре. Н. Полянский

64017. Соотношения устойчивости в ряду молекулярных соединений элементов III группы. Стоун (Stability relationships among analogous molecular addition compounds of group III elements. Stone F. G. A.), Chem. Revs, 1958, **58**, № 1, 101—129 (англ.)

Обзор. Библ. 109 назв.

64018. О внедрении хлорида галлия и хлорида индия в графит. Рюдорф, Ландель (Über die Einlagerung von Galliumchlorid und Indiumchlorid in Graphit. Rüdorff W., Landel A.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1958, **293**, № 5-6, 327—342 (нем.)

При длительном нагревании графита (**I**) с $GaCl_3$ (**II**) в атмосфере Cl_2 и отгонке избытка **II** при 150—270° остается темно-синее в-во (**III**), содержащее до 60% **II** и аналогичное «первой ступени» соединения $AlCl_3$ с **I** (РЖХим, 1956, 22202). При нагревании **III** до ~275—280° в закрытой трубке, охлаждаемой с другого конца, **III** превращается во «вторую ступень» (**IV**), содержащую 45% **II**; при 400° образуется «четвертая ступень» (**V**) с 29—25% **II**; выше 400° разложение быстро проходит до **I**, содержащего малые кол-ва **II**. **III—V** чувствительны к влаге воздуха; действием воды, к-т и органич. р-рителей из **III—V** извлекается почти весь **II** (остаток 1—2%). **III—V** содержат избыточный Cl (отношение Cl : Ga = 3,2—3,47), окисляющий KJ. Избыточный Cl найден и в соединениях **I** с $AlCl_3$ (Cl : Al = 3,2—3,3). Параметры *a* одинаковы для **III**, **IV** и **V** и равны 2,455 kX, параметры *c* равны соответственно 9,54; 12,80 и 19,65 kX. Для **III** (с 60,7% **I** и Cl : Ga = 3,3) ϱ(рент.) 2,22, ϱ 2,10. В **III**, **IV** и **V** молекулы **II** внедрены в решетку **I** соответственно через 1, 2 и 4 слоя; расстояния С—С между слоями возрастают при внедрении **II** до 9,5 kX. $InCl_3$ (**VI**) в присутствии Cl_2 внедряется в **I** при 400—500°; при 420—470° образуется «2-я ступень» (**VII**), содержащая до 55% **VI** и Cl : In ≈ 3,0; при 52% **VI**, *a* 2,455 и *c* 12,80 kX; через 2 слоя С размещены слоистые пакеты **VI**, в которых ионы In размещены так же, как в кристаллах **VI**; строение **VII** аналогично строению соединения $FeCl_3$—**I** (**VIII**). При нагревании **VII** при 480—490° и выше 490° образуются неоднородные фазы, содержащие «3-ю» и «4-ю» ступени. При действии H_2O, к-т и органич. р-рителей на **VII** выщелачивается только небольшая часть **VI**, так как **VII** защищается от дальнейшего действия р-рителей образующейся пленкой **I**; аналогично ведет себя и **VIII**. Авторы предлагают для описанных соединений ф-лы $[I]^+[Fe^{2+}Cl_3]^- \cdot xFeCl_3$, $[I]^+[MCl_4]^- \cdot xMCl_3$, где M—Al, Ga ($x$ = 2—3) или $In(x = 10—20)$; для **VII** возможна и ф-ла $[I]^+[In^+Cl_3]_{0,5}^{2-} \cdot xInCl_3$. И. Рысс

64019. Комплексы лантанидов с β-дикетонами. III. Датт, Бандьопадхьяй (β-Diketone complexes of lanthanons — III. Dutt N. K., Bandyopadhyay P.), Sci. and Culture, 1958, **23**, № 7, 365—366 (англ.)

La, Pr, Nd и Y образуют с бензоилацетоном (BzH) белые кристаллич. комплексы состава MBz_3, легко растворимые в органич. р-рителях и нерастворимые в воде. В присутствии к-т эти комплексы ступенчато диссоциируют, образуя MBz_2^+, MBz^{2+} и M^{3+}. Ступенчатые константы диссоциации pK_3, pK_2, pK_1 и полная константа нестойкости pK в водно-ацетоновом (25 : 75) р-ре равны: для La 4,54; 5.33; 6.33 и 16,20; для Pr 5,12; 6,16; 7,02 и 18,30; для Y 5,59; 6,74; 8,24 и 20,57. Изученные комплексы более устойчивы, чем соответствующие ацетилацетонаты. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 31977. В. Росоловский

64020. Лимоннокислые комплексы иттербия. Сенявин М. М., Сорочан А. М., Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 2, 301—308

Изучались равновесия комплексообразования при постоянной конц-ии Yb, переменной конц-ии лимонной к-ты (**I**) и pH 4, 5 и 6. При отношении YB : **I**, равном 2(pH 6), 3(pH 5) и 4,5(pH 4), весь Vb связан в комплексные анионы; их состав и устойчивость исследовались потенциометрич. методом. При всех исследованных pH и отношениях Yb : **I** центральный атом не координирует ионы $HCit^{2-}$ и H_2Cit^-. Только при pH 4 в присутствии больших кол-в **I** образуются комплексы $[Yb(HCit)_3]^{3-}$. Во всех исследованных системах образуются комплексы $[Yb(Cit)_2]^{3-}$ и $[YbH(Cit)_2]^{2-}$. Абс. величины констант нестойкости K комплексов повышаются с возрастанием pH равновесного р-ра, что авторы объясняют возможным сосуществованием нескольких комплексных соединений. Существование одного только комплекса авторами допускается при pH ~ 6 и отношении **I** : Yb от 1,5 до 2,5. В этих условиях K комплекса $[Yb(Cit)_2]^{3-}$ изменяется от $0,7 \cdot 10^{-8}$ до $1,4 \cdot 10^{-8}$. Значения K этого комплекса при отношении **I** : Yb ⩽ 1 и pH 5 и 6 сильно различаются. На этом основании авторы предполагают образование оксокомплексов и продуктов замещения водорода спирт. группы **I** атомом Yb. При указанных значениях pH и малых кол-вах **I** возможно образование комплексов $[YbOHCit]^-$, $[Yb(OH)_3Cit]^{3-}$ и $[YbCit]^-$, для которых K имеют порядок величины соответственно 10^{-16}, 10^{-36} и 10^{-8}. Н. Полянский

64021. Аминопроизводные тетрабромида титана. Часть III. Прасад, Трипатхи (Amino derivatives of titanium tetrabromide. Part III. Prasad Sarju Tripathi Jai Beni Prasad), J. Indian Chem. Soc., 1957, **34**, № 10, 749—752 (англ.)

Описанными в I части (РЖХим, 1957, 65869) методами получены комплексные соединения $TiBr_4$ с алифатич. аминами и гетероциклич. основаниями. Синтезированы комплексы: $[Ti(C_4H_9NH_2)_4] \cdot Br_4$ грязно-белого цвета; $[Ti\{(CH_2NH_2)_2\}_2]Br_4$ светло-желтый, т. пл. 330°; $[Ti\{(CH_3)_2NH\}_4]Br_4$ серовато-белый, т. пл. 296°; $[Ti\{(C_2H_5)_2NH\}_4]Br_4$ желтовато-белый, т. пл. 300°; $[Ti(C_{10}H_{14}N_2)_2]Br_4$ красновато-оранжевый, т. пл. 136°; $[Ti\{(CH_3)_3N\}_3]Br_4$ желтоватый, т. пл. 288°; $[Ti(C_5H_{11}N)_4]Br_4$ желтовато-белый, т. пл. 304°; $[Ti(C_5H_5N)_4]Br_4$ белый, т. пл. 167°; $[Ti(\alpha\text{-}C_6H_7N)_4]Br_4$ оранжевый, т. пл. 132°; $[Ti(C_4H_{10}N_2)_2]Br_4$ белый, т. пл. 350°. Полученные комплексы аналогичны описанным ранее (Часть II, РЖХим, 1958, 20881) соединениям с ароматич. аминами. Комплексы почти нерастворимы в абс. спирте, C_6H_6, CCl_4, $CHCl_3$, ацетоне и петр. эфире, растворимы в разб. к-тах. Водой комплексы гидролизуются медленно, гидролиз ускоряется при кипячении или в присутствии щелочи. И. Слоним

64022. **Анионный обмен четырехвалентного титана во фтористоводородной кислоте. Вудс, Коккерелл** (Anion exchange of titanium (IV) in hydrofluoric acid. Woods Patrick H., Cockerell Leone D.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 7, 1534—1536 (англ.)

При растворении металлич. Ti в HF образуется р-р сначала пурпурного, а затем зеленого цвета, если процесс проводится в пробирке из стекла пирекс. Авторы считают, что в этих условиях образуется фторидный комплекс титана и кремния, в котором Ti находится в 3-валентном состоянии. При действии O_2, $KMnO_4$ или Ce(4+) р-р обесцвечивается вследствие окисления Ti(3+) до Ti(4+). При действии амальгамы Zn на обесцвеченный р-р окраска восстанавливается. Если растворение металлич. Ti проводить в посуде из полиэтилена, то образуется фиолетовый р-р, который еще легче обесцвечивается при действии указанных окислителей. В фиолетовом р-ре Ti также находится в 3-валентном состоянии и связан с ионами F^- в комплексные анионы, поглощаемые фторидной формой анионита Амберлит IRA-400. При хранении в посуде из стекла пирекс фиолетовый р-р превращается в зеленый. Н. Полянский

64023. **Простые и комплексные ванадаты. Чернэтеску, Пони, Папафил, Бостан** (Vanadaţi simpli şi complecşi. Cernătéscu R., Poni Mg., Papafil M., Bostan M.), Studii şi cercetări ştiinţ. Acad. RPR Fil. Iaşi. Chim., 1956 (1957), **7**, № 2, 5—12 (рум.; рез. русск., франц.)

Взаимодействием NH_4VO_3 с солями Co, Ni и Cu в р-ре пиридина (Py) получены комплексы: $Cu(VO_3)_2 \cdot Py_3 \cdot 2H_2O$ (обезвоживающийся при 100°); $M(VO_3)_2Py_3$, где M — Cu, Ni или Co; $Ni(VO_3)_2Py_2$; $[CoPy_6](VO_3)_2 \cdot 2H_2O$, теряющий 1 молекулу H_2O при 100° и превращающийся при 180° в $Co(VO_3)_2 \cdot 3Py$. Соли Ni при взаимодействии с NH_4VO_3 в р-ре *м*-толуидина (Tol) образуют $Ni_4V_8O_{24} \cdot 2Tol \cdot 2H_2O$; $Ni_5V_8O_{25} \cdot 10Tol \cdot 6H_2O$, при прокаливании переходящий в $Ni_5V_8O_{25}$; $Ni_4(NH_4)_2V_8O_{25} \cdot 5Tol \cdot 17H_2O$; $Ni_4(NH_4)_2V_8O_{25} \cdot 3Tol \cdot 5H_2O$ и $Ni(NH_4)_2 \cdot V_8O_{25}Tol_2$. Р-цией NH_4VO_3 с аммиакатами Co(3+) получены $[Co(NH_3)_6](VO_3)_3$, $[Co(NH_3)_5Cl](VO_3)_2 \cdot H_2O$, $[Co(NH_3)_5Cl](VO_3)_2$, $[Co(NH_3)_5H_2OCl](VO_3)_2 \cdot 2H_2O$, $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]Cl(VO_3)_2$, $[Co(NH_3)_4H_2OCl](VO_3)_2 \cdot 2H_2O$, $[Co(NH_3)_4H_2OCl](VO_3)_2$ и $5NH_4VO_3 \cdot 2n\text{-}C_6H_4(NH_2)_2 \cdot 10H_2O$. В. Штерн

64024. **О комплексах металлов с ароматическими соединениями. XV. Циклопентадиенилхромбензол. Фишер, Кёглер** (Cyclopentadienyl-chrom-benzol. Über Aromatenkomplexe von Metallen. XV. Fischer E. O., Kögler H. P.), Z. Naturforsch., 1958, **13b**, № 3, 197—198 (нем.)

Взаимодействием $CrCl_3$ со смесью C_5H_5MgBr и C_6H_5MgBr (1 : 1) в тетрагидрофуране (I) с последующим удалением р-рителя, гидролизом остатка под слоем бензола, испарением органич. фазы и возгонкой в высоком вакууме при 80—100° получен оранжевый $C_5H_5CrC_6H_6$ (II), т. пл. (в N_2) 227—229° (разл.). II хорошо растворим в эфире, петр. эфире, бензоле и I, хуже — в ацетоне и CH_3OH. II имеет сандвичевую структуру, причем, по мнению авторов, связь колец с атомом Cr осуществляется посредством 6 координационно-ковалентных связей. Р-ры II на воздухе быстро разлагаются, однако кристаллич. II заметно устойчивее $(C_5H_5)_2Cr$ и сравним с $(C_6H_6)_2Cr$, что объясняется достижением связанным атомом Cr электронной конфигурации Kr. Мол. магнитная восприимчивость II при 293° K $1227 \cdot 10^{-6}$, при 198° K $1795 \cdot 10^{-6}$, при 90° K $3989 \cdot 10^{-6}$ *см³/моль*, что соответствует $\mu_{эф}$ 1,70 μ_B, т. е. 1 неспаренному электрону. ИК-спектр II содержит характеристич. частоты 5-членного (1100 и 765 $см^{-1}$) и 6-членного (998 и 459 $см^{-1}$) колец. Часть XIV см. РЖХим, 1958, 49828. Ю. Сорокин

64025. **Галогениды как мостиковые группы при электронном переносе в системах $Cr^{2+} + (NH_3)_5CrX^{2+}$. Огард, Тауб** (Halides as bridging groups for electron transfer in the systems $Cr^{++} + (NH_3)_5CrX^{++}$. Ogard Allen E., Taube Henry), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 5, 1084—1089 (англ.)

В кислой среде $(NH_3)_5CrX^{2+}$ или RX^{2+}, где X—F (I), Cl (II), Br (III) или J (IV), испытывает акватацию до ROH_2^{2+} и X^-; ионы Cr^{2+} катализируют диссоциацию $RX^{2+} + 5H^+ \rightarrow CrX^{2+} + 5NH_4^+$. Кинетика р-ций изучена спектрофотометрически в 1 *M* $HClO_4$ при ионных силах M 1,0—1,15; скорость р-ций определяется выражением $-d(RX^{2+})/dt = k_1(RX^{2+}) + k_2(RX^{2+})(Cr^{2+})$; скорость р-ций не зависит от кон-ции H^+, $CrCl^{2+}$ и Cl^-, по крайней мере при умеренных конц-иях. При 25° и $\mu = 1{,}1$ константы скорости акватации k_1 для I, II, III и IV равны соответственно $0{,}7 \cdot 10^{-5}$, $4{,}2 \cdot 10^{-4}$, $4{,}3 \cdot 10^{-3}$ и $4 \cdot 10^{-2}$ мин.$^{-1}$; энергии активации *E* для активации I—III равны 28, 24,0 и 24,5 *ккал моль*$^{-1}$. Константы скорости диссоциации k_2 (в *л моль*$^{-1}$ *мин*$^{-1}$) при 25° и $\mu = 1$ для I—IV равны 0,016; 3,08; 19,4 и 330 ± 100; для I—III энтальпии активации $\Delta H^{\neq}$ 13,4; 11,1 и 8,5 *ккал моль*$^{-1}$ и энтропии активации $\Delta S^{\neq}$ —30, —23 и —33 энтр. ед. Скорость диссоциации II в 86%-ной D_2O составляет 0,77 от скорости диссоциации в воде. Опытные факты обсуждены с точки зрения образования переходного состояния, содержащего $[(NH_3)_5CrXCr]^{4+}$. И. Рысс

64026. **Реакции обмена иона Cr^{2+} и некоторых комплексных ионов Cr(3+). Болл, Кинг** (The exchange reactions of chromium (II) ion and certain chromium (III) complex ions. Ball Donald L., King Edward L.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 5, 1091—1094 (англ.)

С помощью Cr^{51} изучена кинетика обмена между Cr^{2+} и инертными CrX^{2+}, где X—F^- (I), Cl^- (II), Br^- (III), SCN^- (IV) и N_3^- (V) (вода, входящая в координационную сферу, не включена в ф-лы), в р-рах в $HClO_4$ при постоянной ионной силе $\mu = 1{,}0$, регулировавшейся введением $LiClO_4$. Обмен протекает по р-ции 2-го порядка. Для р-ций Cr^{2+} с I и II доказано, что их скорость не зависит от конц-ии H^+. Константы скорости *k* (в *л моль*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$) при 0° для р-ций обмена Cr^{2+} и I—V соответственно равны $2{,}55 \cdot 10^{-3}$, 9,1 ± 1, > 60, $1{,}2 \cdot 10^{-4}$ (при ~24°) и > 1,2. Из температурной зависимости *k* для р-ции обмена с I вычислены $\Delta H^{\neq} = 13{,}7$ *ккал* и $\Delta S^{\neq} = -20$ энтр. ед. Переходному состоянию для этих р-ций «электронного переноса» приписана структура $(\rightarrow Cr \leftarrow X \rightarrow Cr \leftarrow)^{4+}$. Скорость р-ций уменьшается в зависимости от природы X в ряду $Br^-, N_3^- > Cl^- > OH^- > F^- > NCS^- > H_2O$. Чрезвычайно малая скорость обмена в $CrSCN^{2+}$ (более чем в 10^4 раз меньше, чем для N_3^-) объяснена тем, что эта р-ция протекает по другому механизму — или в 2 стадии, или через переходное состояние, в котором координационное число Co < 6. Близость величин $\Delta S^{\neq}$ для обмена Cr^{2+} и I и Fe^{2+} и FeF^{2+} (РЖХим, 1955, 15962) позволяет полагать, что геометрия переходного состояния одинакова в обоих случаях. И. Рысс

64027. **Изотопный обмен в некоторых внутрикомплексных соединениях шестивалентного молибдена. Зеленцов В. В., Несмеянов Ан. Н., Савич И. А.**, Научн. докл. высш. школы. Химия и хим. технол., 1958, № 1, 59—61

Изучены степень и скорость обмена центральной комплексообразующей группы MoO_2^{2+} в дициклич. внутрикомплексных соединениях: салицилаланилинате молибденила, 2-окси-1-нафталанилинате молибдени-

ла и 2-окси-1-нафтал-*n*-анизидинате молибденила. Скорость обмена по мере увеличения продолжительности контакта снижается. Наличие обмена, по мнению авторов, показывает, что связь иона MoO_2^{2+} в комплексах носит преимущественно ионный характер.

В. Штерн

64028. **Экстракция шестивалентного урана из кислых перхлоратных растворов растворами ди-(2-этилгексил)-фосфорной кислоты в *н*-гексане. Б е с, З и н г а р о, К о л м а н** (The extraction of uranium (VI) from acid perchlorate solutions by di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid in *n*-hexane. B a e s C. F., J r, Z i n g a r o R a l p h A., C o l e m a n C. F.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 2, 129—136 (англ.)

С применением $UO_2(ClO_4)_2$ измерен коэф. распределения (α) U(6+) между водн. р-ром $HClO_4 + KClO_4$ и р-рами ди-(2-этилгексил)-фосфорной к-ты (I) в *н*-гексане при 25°, в зависимости от конц-ии I в органич. фазе и содержания U(6+) и H+ в водн. фазе при ионной силе 2. Установлено, что при низких конц-иях U(6+) α изменяется приблизительно пропорционально квадрату конц-ии I и обратно пропорционально квадрату конц-ии H+. В соответствии с этим, а также на основании результатов определения мол. веса изопиестич. методом и измерения вязкости, авторы представляют р-цию образования одноядерного комплекса U(6+) с I ур-нием: UO_2^{2+} (водн.) + $2(HX)_2$ (орган.) ⇄ $UO_2X_4H_2$(орган.) + 2H+(водн.), где X—$(RO)_2PO_2^-$. При отношении конц-ий U(6+) : I в органич. фазе > 0,25 образуются, кроме того, полимерные комплексы: $(UO_2)_nX_{2n}(HX)_2$(орган.) + UO_2^{2+}(водн.) + + $(HX)_2$ (орган.) ⇄ $(UO)_{2n+1}X_{2n+2}(HX)_2$(орган.) + + 2H+ (водн.).

А. Соловкин

64029. **Фтор...ониевые соединения. З е л ь, Д е т м е р** (Über Fluoro...onium-Verbindungen. S e e l F., D e t m e r O.), Angew. Chem., 1958, **70**, № 6, 163—164 (нем.)

Фтор...ониевые соли (ФОС), напр., $SF_3^+BF_4^-$, $OSF_3^+AsF_6^-$, $ClF_2^+SbF_6^-$ и $JF_6^+AsF_6^-$, образуются при соединении BF_3, AsF_3, SbF_5 или SO_3 с такими фторидами, как SF_4, SeF_4, TeF_4, SOF_4, ClF_3, BrF_3 или JF_7. Устойчивость их растет в ряду $BF_4^- \ll AsF_6^- < SbF_6^-$; при комнатной т-ре фтороарсенаты и фтороантимонаты не обладают заметными давлениями диссоциации, а $OSF_3^+BF_4^-$ полностью диссоциирует на компоненты. Фтороарсенаты сублимируются в вакууме при 50—60°. ФОС сохраняют хим. свойства исходных компонентов. При действии KF на ФОС вытесняются летучие фториды, входившие в состав катионов. SO_2F_2, SOF_2 и SF_6 не образуют фтор...ониевых соединений.

И. Рысс

64030. **Пероксодикобальти-комплексы как промежуточные соединения при каталитическом разложении перекиси водорода. Я л м а н, У о р г а** (Peroxodicobalt (III) complexes, intermediates in the catalytic decomposition of hydrogen peroxide. Y a l m a n R i c h a r d G., W a r g a M a r g a r e t B.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 4, 1011 (англ.)

Исследованы р-ции между H_2O_2 и глицинатными комплексами Co(2+), при которых наблюдаются преходящие янтарная и красная окраски р-ров. Устойчивые красно-фиолетовые р-ры содержат равновесную смесь *цис-* и *транс-*$[OH(H_2O)Gl_2Co]$, где Gl — анион глицина. Преходящая красная окраска вызывается *транс-*комплексом Co(3+), превращающимся в результате внутримолекулярной перегруппировки в красно-фиолетовую равновесную смесь. Янтарный р-р содержит *транс-*комплекс, образующийся непосредственным действием H_2O_2 на глицинат Co(2+), и неустойчивый желто-коричневый пероксокомплекс Co(3+) (I), обладающий спектром поглощения, почти идентичным спектру $[(OH)(GG)_2Co(O)_2Co(GG)_2(OH)]^{2-}$ (РЖХим, 1956, 53940), где GG — анион глицилглицина. I, по мнению авторов, представляет собой $[(H_2O)Gl_2Co—O_2—CoGl_2(OH_2)]$.

И. Рысс

64031. **Теплота реакции *транс* → *цис*-$[CoEn_2Cl_2]^+$ в водных растворах. Дискуссия по статье: Хейуэрт, Ньюзил и Китсли «Термодинамика *цис-транс*-превращения дихлоро-*бис*-(этилендиамин)-кобальти хлорида». Ш а р п, У э й к ф и л д. Ответ К и т с л и** (The heat of the reaction *trans* → *cis* $[Coen_2Cl_2]^+$ in aqueous solution. Thermodynamics of the *cis-trans* interconversion of dichlorobis-(ethylenediamine)-cobalt (III) chloride by D. T. Haworth, E. F., Neuzil, S. L. Kittsley). S h a r p e A. G., W a k e f i e l d D. B.— Author's reply), Experientia, 1957, **13**, № 11, 460 (англ.; рез. нем.)

Отмечено, что выведенная из результатов спектрофотометрич. измерений зависимости равновесия *транс*-$[CoEn_2Cl]^+$ (I) ⇄ *цис*-I от т-ры величина $\Delta H = +31{,}4$ *ккал* (РЖХим, 1957, 30309) аномально велика. Близость частот ИК-спектров *транс-* и *цис*-I указывает на малое различие энергий связи Co — N и малую величину ΔH; из термохим. данных $\Delta H \approx 1{,}8$ *ккал*. *Ответ автора*. Наблюденная температурная зависимость равновесия могла быть вызвана р-циями акватации I ⇄ $[CoEn_2(H_2O)Cl]^{2+}$ ⇄ $[CoEn_2(H_2O)_2]^{3+}$.

И. Рысс

64032. **Синтез комплексов типа Эрдмана. I. Синтез и свойства комплексов с этилендиамином, пропилендиамином и пиридином. К ю н о** (K y u n o E i s h i n), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 10, 1494—1499 (японск.)

64033. **Комплексы палладия с N,N,N′,N′-тетраметил-*o*-фенилендиамином. С т ю а р т** (Palladium complexes of N : N : N′ : N′-tetramethyl-*o*-phenylenediamine. S t e w a r t F. H. C.), Chemistry and Industry, 1958, № 9, 264 (англ.)

N,N,N′,N′-тетраметил-*o*-фенилендиамин (R) легко реагирует с водн. р-рами K_2PdX_4, образуя $RPdX_2$, где X—Cl (I) или Br (II). Т-ра плавления I 229° (разл.); желтые иглы I малорастворимы в обычных р-рителях, при действии ацетонового р-ра NaJ I разлагается, образуя ион PdJ_4^{2-}; при действии KJ на водн. р-р I получен кирпично-красный $RPdJ_2$. Комплекс II окрашен в оранжевый цвет.

И. Рысс

64034. **Комплексные соединения палладия с бензидином: состав, свойства, строение. Б о б т е л ь с к и й, Р а ф а и л о в** (The complex compounds of benzidine with palladium: composition, behaviour and structure. B o b t e l s k y M., R a f a i l o f f R.), Bull. Res. Council Israel, 1957, A6, № 3-4, 247—255 (англ.)

Гетерометрическим методом при pH ~ 2, ~ 4,7 и ~ 7 исследовано взаимодействие $PdCl_2$ с бензидином (Б). Установлено образование двух видов нерастворимых полимеровых комплексов: при малых pH образуются в основном линейные структуры $Б_n(PdCl_2)_{n+1}$, при больших pH — линейные структуры $(PdCl_2)_nБ_{n+1}$. При всех pH циклич. комплексы имеют строение $[PdCl_2 \cdot Б]_n$. Получены нерастворимые соединения следующего состава: $Pd_3Б_4$, $[PdБ]_2$, $[PdБ]_3$, $Pd_3Б_2$ и $Pd_2Б$.

Резюме авторов

64035. **Исследование металлов платиновой группы. VIII. О разложении водой гексахлоропалладеата калия. IX. О смешанных кристаллах гексахлороплатинеата калия и хлорида родия и смешанных кристаллах гексахлоропалладеата калия и хлорида родия. X. Реакция сплавления осмия и рутения со щелочами и ее применение. XI. Получение и свойства $K_2[RuCl_5(H_2O)]$. XII. Получение смешанных кристаллов $K_2[PdCl_6]$ и хлорида родия. XIII. Хлоридные комплексы четырехвалентного родия. В а т а н а б э** (W a t a n a b e K i y o s h i), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77,

№ 11, 1675—1681; 1957, 78, № 2, 246—252; № 7, 983—986; 986—989; № 8, 1204—1207; 1207—1208 (японск.) Сообщение VII см. РЖХим, 1958, 35684.

64036. **К вопросу о реакционной способности аммиака, координированного во внутренней сфере четырехвалентной платины. Кукушкин Ю. Н.**, Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 10, 2371—2374

Выделено получающееся при хлорировании $(NH_3)_2NH_2ClCl_2PtCl$ (I) соединение, которому на основании данных хим. анализа, измерения мол. электропроводности и хим. поведения приписана ф-ла $(NH_3)_2NCl_2ClCl_2Pt$ (II). В сухом виде II взрывает от прикосновения, при действии KJ из р-ра II выделяется J_2, при нагревании II в водн. р-ре выделяется HClO, при действии HCl образуется Cl_2, а при добавлении NaOH бурно выделяется N_2. II окисляет сернистую к-ту до H_2SO_4 и $N_2H_4 \cdot HCl$ до N_2. Восстановление II действием $N_2H_4 \cdot HCl$ протекает в 2 стадии: восстановление II до I и восстановление II до хлорида Клеве.
Н. Красовская

64037. **Механизм реакций обмена и замещения в комплексах четырехвалентной платины. Басоло, Уилкс, Пирсон, Уилкинс** (A mechanism for exchange and substitution reactions in platinum (IV.) complexes. Basolo Fred, Wilks P. H., Pearson R. G., Wilkins R. G.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1958, 6, № 2. 161 (англ.)

Установлено, что р-ция обмена иона Cl^- с ионом $[PtEn_2Cl_2]^{2+}$ ускоряется в присутствии $[PtEn_2]^{2+}$. Приведено выражение для скорости р-ции $R = 900 \times [Pt(4+)][Pt(2+)][Cl^-]$ *моль мин*$^{-1}$. Найдено, что р-ция обмена Pt(2+) на Pt(4+) между $[PtEn_2]^{2+}$ и $[Ptpn_2Cl_2]^{2+}$, где pn — пропилендиамин, катализируется ионами Cl^-, тогда как обмена с дигидроксоплатеатом не происходит. На основании обеих р-ций авторы объясняют механизм обмена в комплексах Pt(4+) образованием промежуточных соединений с мостиками из атомов Cl между Pt(2+) и Pt(4+).
Ю. Харитонов

64038. **Способность N,N′-этилен-*бис*-[2-(*о*-оксифенил)]-глицина к образованию внутрикомплексных соединений. Фрост, Фридман, Уэстербак, Мартелл** (Chelating tendencies of N,N′-ethylenebis-[2-(o-hydroxyphenyl)]-glycine. Frost A. E., Freedman H. H., Westerback S. J., Martell A. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 3, 530-536 (англ.)

Потенциометрическим методом определены последовательные константы кислотной диссоциации N,N′-этилен-*бис*-[2-(*о*-оксифенил)]-глицина (H_4A; pk_1, pk_2, pk_3 и pk_4 при 25° и $\mu = 0,1$ равны соответственно 6,32; 8,64; 10,24 и 11,68. Потенциометрич. методом определены константы образования K внутрикомплексных солей ряда металлов с H_4A. Для комплексов типа MH_2A, где M — Cu, Ni, Zn, Cd, величины lg K равны соответственно > 15; 11,40; 9,26 и 7,77. Эти комплексы обладают кислотными свойствами за счет двух протонов фенольных групп и при повышении pH превращаются в более прочные MHA^- и MA^{2-}. Величины pK, отвечающие 1-й и 2-й стадиям кислотной диссоциации MH_2A, равны соответственно 4,98 и 8,04 (M — Cu); 6,03 и 7,63 (M — Ni); 6,64 и 7,74 (M — Zn); 7,77 и 7,86 (M — Cd). Ион Fe^{3+} образует комплекс FeA^-, устойчивость которого настолько велика, что K не поддается прямому потенциометрич. определению (lg K > 30). В комплексе FeA^- лиганд является гексадентатным (2 связи с атомами N, 4 связи с атомами O двух карбоксильных и двух фенольных групп). Для менее устойчивых комплексов Ca^{2+} и Mg^{2+} состава MH_2A, MHA^- и MA^{2-} найдены значения lg K: 1,7; 4,8 и 7,2 (для Ca); 2,9; 5,2 и 8,0 (для Mg). Ионы Fe^{2+} и Co^{2+} при добавлении H_4A окисляются даже в отсутствие O_2 за счет лиганда или р-рителя; при этом образуются очень прочные комплексы Fe^{3+} и Co^{3+}. Изучены спектры поглощения (в УФ- и видимой областях) лиганда и образуемых им комплексов с металлами. Превращение комплексов MH_2A в MA^{2-} (напр., для Cu) сопровождается характерным изменением спектров поглощения. Изучены также комплексы с лигандами, родственными H_4A, а именно с α,α′-этилендииминди-*о*-крезолом, 2-(*о*-оксифенил)-глицином, 2-(*о*-метоксифенил)-глицином.
Л. Волштейн

64039. **Комплексы металлов с аденином. Харкинс, Фрейсер** (Adenine-metal complexes. Harkins Thomas R., Freiser Henry), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 5, 1132—1135 (англ.)

Потенциометрическим титрованием определены константы кислотной диссоциации аденина (A), аденозина (An) и D-рибозы (R). Значения pK_1 и pK_2 для A при 25° равны в 50%-ном диоксане 3,43 и 10,7, в воде 4,18 и 9,7. pK_1 в воде равны: A при 10 и 40° 4,33 и 4,02, An при 10, 25 и 40° 3,61, 3,51 и 3,37, R при 25° < 2. Термодинамич. эффекты образования сопряженных к-т при 25° и ионной силе 0,005 для A и An соответственно равны: $-\Delta F$ 5,71 и 4,77 *ккал*, $-\Delta H$ 4,2 и 3,4 *ккал*, ΔS 5 и 5 энтр. ед. Определены логарифмы констант образования комплексов ряда 2-валентных металлов с A при 25°: Cu (в 50%-ном диоксане) lg K_1 9,0, lg K_2 8,0; Cu (в воде) lg K_1 7,1—7,3, lg K_2 6,4; Ni (в воде) lg K_1 4,8; Co (в воде) lg K_1 4,2. Предложена возможная структура комплексов; принято, что при их образовании группа NH имидазольного цикла функционирует как к-та.
И. Рысс

64040. **Внутрикомплексные соли иминов салицилового альдегида, содержащих длинные углеродные цепи. Цумаки, Кацута, Окада** (Tsumaki Tokuichi, Katsuta Kihei, Okada Shigeru), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 7, 1086—1089 (японск.)

64041. **Исследование термической устойчивости внутрикомплексных соединений шиффовых оснований производных салицилового альдегида. II. Марвел, Таркёй** (Heat stability studies on chelates from Schiff bases of salicylaldehyde derivatives. II. Marvel C. S., Tarköy N.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 4, 832—835 (англ.)

Бис-салицилальдегид-5,5′-сульфон (I), т. пл. 216—217°, т. субл. 160°/0,01 *мм*, образует с *о*-фенилендиамином в смеси тетрагидрофурана (II) и лед. CH_3COOH полимерное шиффово основание (III). Внутрикомплексные соединения Co, Ni, Fe, Cd и Cu с III получены смещением р-ров ацетатов металлов в II с р-ром III в диметилформамиде и перемешиванием смесей в течение двух дней при комнатной т-ре; при нагревании комплексов при 250° скорости потери веса комплексов (v в процентах в 1 час) равны соответственно: в воздухе 0,64; 0,09; 1,20; 0,27 и 2,24; в N_2 0,71; 0,15; 1,14; 0,69 и 0,67; для комплексов Cd и Ni при 300° в воздухе v равны 1,3 и 1,1. Разложение комплексов является результатом нагревания, а не окисления. Резкое повышение термич. устойчивости комплексов по сравнению с аналогичными комплексами, в которых группа SO_2 сульфона замещена на группу CH_2 (сообщение I, РЖХим, 1958, 39184), объяснено ростом кислотности фенольных групп. Комплексы тех же металлов с шиффовым основанием 5-нитросалицилового альдегида и этилендиамина кратковременно устойчивы в воздухе при 250°, но почти полностью разлагаются в течение суток. Описаны методы синтеза I. И. Рысс

64042. **Применение N-дизамещенных дитиокарбаматов металлов. Анализ. Биологическое действие. Различные применения. Делепин** (Utilisation des dithiocarbamates métalliques N-disubstitués: analyse. Actions biologiques. Applications diverses. Delépine

Marcel), Bull. Soc. chim. France, 1958, № 1, 5—15 (франц.)

Обзор. Библ. 178 назв. Н. Полянский

64043. **Синтез минералов методом плавления в пламени. Хиросэ** (Hirose Mitsuo), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 11, 1244—1247 (японск.)

64044. **Гидролиз тритиокарбоната натрия и реакция его с этанолом. Инграм, Томс** (The hydrolysis of sodium trithiocarbonate and its reaction with ethanol. Ingram G., Toms B. A.), J. Chem. Soc., 1957, Oct., 4328—4344 (англ.)

Описан метод синтеза чистого Na_2CS_3 (I). С целью выяснения деталей гидролиза I при 20—100° изучены р-ции I с H_2O, OH^-, H^+, Ag^+, Tl^+, Pb^{2+} и $C_6H_5NH_2$, а также с C_2H_5OH и с $C_2H_5OH + H^+$. Исследование проведено с применением хим., спектроскопич. и потенциометрич. методов. Установлено, что при р-ции $CS_3^{2-} + C_2H_5OH$ образуется этилксантогенат. Описаны получающиеся при р-циях I с Ag^+, Tl^+ и Pb^{2+} тритиокарбонаты этих металлов. Обсужден механизм изученных р-ций. Г. Королев

64045. **Стехиометрия процесса гидратации β-дикальцийсиликата и трикальцийсиликата при комнатной температуре. Брунауэр, Кантро, Копленд** (The stoichiometry of the hydration of β-dicalcium silicate and tricalcium silicate at room temperature. Brunauer Stephen, Kantro D. L., Copeland L. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 4, 761—767 (англ.)

Изучена гидратация β-Ca_2SiO_4 (I) в стальной шаровой мельнице, при перемешивании минерала с водой в полиэтиленовом сосуде и при выдерживании в виде пасты (РЖХим, 1957, 31637), а также гидратация Ca_3SiO_5 двумя последними методами. В пасте ~70% исходного I гидратируется лишь за 17 месяцев, во вращающемся сосуде та же степень гидратации достигается за 162 суток, в шаровой мельнице для полной гидратации достаточно 46 суток. Конечным продуктом гидратации во всех случаях является тоберморит (II), аналогичный природному минералу. Вероятные ур-ния процесса: 2 $I + 4H_2O = Ca_3Si_2O_7 \cdot 3H_2O + Ca(OH)_2$ (1); $2Ca_3SiO_5 + 6H_2O = Ca_3Si_2O_7 \cdot 3H_2O + 3Ca(OH)_2$ (2). В гидратированных препаратах кол-во $Ca(OH)_2$, по данным рентгеноструктурного анализа, на 0,5—7,7% меньше, чем соответствует ур-ниям (1) и (2); по-видимому, часть $Ca(OH)_2$ находится в аморфном состоянии. Определенная по БЭТ уд. поверхность полученных препаратов II колеблется от 237 до 376 $м^2/г$; отношение $H_2O : SiO_2 = 1{,}00—1{,}40$; $d = 2{,}77—2{,}89$. По эксперим. данным рассчитаны плотности для II состава $Ca_3Si_2O_7 \cdot 2H_2O$ $d = 2{,}86 \pm 0{,}2$, для II состава $Ca_3Si_2O_7 \cdot 3H_2O$ $d = 2{,}71 \pm 0{,}02$. Избыточная сверх двух молекул вода в II имеет кажущуюся плотность 1,39. Обсуждена связь между уд. поверхностью, размерами частиц и кристаллич. структурой II. И. С.

64046. **Реакции боргидрида алюминия с тетраметилоловом и тетраметилсвинцом. Холлидн, Джефферс** (The reaction of aluminium borohydride with tin and lead tetramethyl. Holliday A. K., Jeffers W.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1958, 6, № 2, 134—137 (англ.)

$(CH_3)_4Sn$ и $(CH_3)_4Pb$ не взаимодействуют с B_2H_6, но энергично реагируют с $Al(BH_4)_3$, образуя твердые продукты, которые разлагаются на Sn (или Pb), H_2, метилированные бораны и $CH_3Al(BH_4)_2$. Образование $(CH_3)_2AlBH_4$ и $(CH_3)_3Al$ не установлено. Высказано предположение о промежуточном образовании $(CH_3)_2Sn(BH_4)_2$ и $(CH_3)_3PbBH_4$ и установлено, что в-ва, в которых более двух групп CH_3 замещаются группами BH_4, не образуются. Предложены возможные объяснения наблюденных ограничений при замещении BH_4 группами CH_3 и замещения групп CH_3 группами BH_4. Резюме авторов

64047. **Восстановление сульфата бария металлическим железом. Мирев, Златева** (Редукция на бариевия сулфат от металическо желязо. Мирев Д., Златева Ив.), Изв. хим. ин-т, Бълг. АН, 1957, 5, 417—432 (болг.; рез. русск., нем.)

Установлено, что восстановление $BaSO_4$ металлич. Fe происходит в двух фазах. Первая фаза восстановления при помощи избытка Fe начинает образовываться при т-ре ~600° в твердой фазе и заканчивается при ~800°. В 1-й фазе восстановления получаются FeO и Fe_2O_3. Во 2-й фазе часть Fe_2O_3, полученной в 1-й фазе, восстанавливается при более высокой т-ре до FeO. При восстановлении $BaSO_4$ избытком Fe, по-видимому, образуются соединения типа $BaS \cdot FeO$ и $BaO \cdot FeO$. Из резюме авторов

64048. **Реакции галогенидов четырехвалентного олова с производными аммиака. Часть I. Реакция тетрахлорида олова с жидким аммиаком. Баннистер, Фаулс** (Reactions of tin (IV) halides with ammonia derivatives. Part I. The reaction of tin (IV) chloride with liquid ammonia. Bannister E., Fowles G. W. A.), J. Chem. Soc., 1958, Febr., 751—755 (англ.)

При р-ции $SnCl_4$ с жидким NH_3 (I) образуются NH_4Cl (II) и главным образом $SnCl(NH_2)_3$ (III); последний может быть получен чистым благодаря растворимости II в I. Из результатов тензиметрич. исследований выведено, что при —63° образуются II, III и незначительные кол-ва $SnCl_2(NH_2)_2$ (IV); при —45 и —36° происходит необратимая р-ция III + + 2II → $(NH_4)_2[SnCl_3(NH_2)_3]$ (V). Исследование термич. разложения (между 0° и 200°) продуктов аммонолиза указывает на ступенчатые р-ции с II, приводящие к превращению III в IV, IV в $SnCl_3NH_2$ (VI); при аналогичных р-циях V с II образуется $NH_4[SnCl_3(NH_2)_2]$ и затем VI. По-видимому, образуется и легко сублимирующийся $SnCl_4 \cdot 2NH_3$. При аммонолизе $(NH_4)_2SnCl_6$ или K_2SnCl_6 при —36° также образуется V. И. Рысс

64049. **К вопросу об изотопном обмене серы в пиросульфатах щелочных металлов. Спицын Викт. И., Михайленко И. Е.,** Ж. неорганич. химии, 1958, 3, № 2, 526—532

Методом быстрого сплавления меченных по S нормальных сульфатов с SO_3 при атмосферном давлении получены пиросульфаты (ПС) $M_2S_2O_7$, где M — Li, Na, K, Rb, Cs. Изучено распределение S^{35} между M_2SO_4 и SO_3 при термич. разложении указанных ПС (нагревание 1,5—2 часа в токе сухого воздуха при 800°). Установлено, что только в случае $Li_2S_2O_7$ наблюдается равнораспределение S^{35}. При разложении ПС, Na, K, Rb и Cs остаток нормального сульфата относительно обогащен S^{35}, что свидетельствует о неравноценности в них атомов S. Степень обмена атомов S в ПС Li, Na, K, Rb, Cs составляет 100, 76, 70, 70 и 60% соответственно. Понижение степени обмена атомов S при переходе от $Li_2S_2O_7$ к $Cs_2S_2O_7$, по-видимому, связано с уменьшением поляризующего действия ионов в ряду Li^+ — Cs^+. По мнению авторов, данные по изотопному обмену серы в $M_2S_2O_7$ подтверждают предположение о существовании изомеров ПС со структурами типа $M_2SO_4 \cdot SO_3$ и $M_2[S_2O_7]$. Ю. Муромский

64050. **Восстановление перманганата калия амидом калия и диспропорционирование манганата калия на перманганат калия и двуокись марганца в жидком аммиаке. Иноуэ, Такамото, Курокава** (Inoue Toshi, Takamoto Susumu, Kurokawa Susumu), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 2, 274—276 (японск.)

64051. **Реакции аммиака с цианидом двухвалентного никеля. Эйнсли, Кемпбелл** (Reactions of ammonia with nickel (II) cyanide. Aynsley E. E., Campbell W. A.), J. Chem. Soc., 1958, Apr., 1723—1724 (англ.)

Описаны р-ции безводн. $Ni(CN)_2$ с газообразным и жидким NH_3. При взаимодействии $Ni(CN)_2$ с сухим газообразным NH_3 происходит экзотермич. р-ция и образуется серо-фиолетовый $Ni(CN)_2 \cdot 2NH_3$ (I). На воздухе I теряет 1 молекулу NH_3 и присоединяет молекулу H_2O, образуя устойчивый $Ni(CN)_2 \cdot NH_3 \cdot H_2O$ (II). Аналогичный II продукт, получающийся при р-ции I с водой, теряет при выдерживании над $CaCl_2$ молекулу NH_3, образуя $Ni(CN)_2 \cdot NH_3$ (III), не присоединяющий H_2O из воздуха. Авторы полагают, что различие в поведении III, полученного разными методами, по отношению к H_2O воздуха указывает на структурные различия кристаллич. решеток двух форм III. Ю. Харитонов

64052 К. **Учебник химии. 1. Неорганическая химия. Изд. 7-е, перераб. Хюккель** (Lehrbuch der Chemie. Teil 1. Anorganische Chemie. 7. neubearb. Aufl., Hückel Walter. Leipzig, Akad. Verl. Ges., 1957, XXI, 753 S., 22 DM) (нем.)

См. также: Элементы и простые в-ва 63668, 63689, 63700, 63701, 63725, 64970. Строение и св-ва молекул и кристаллов 63511, 63518, 63519. Кинетика и механизм неорганич. р-ций 64942, 64944, 63739, 63745, 63746, 63751. Кислоты. Основания. Соли. 63718, 63845—63847, 64962, 64976, 64987. Комплексные соед. 63673, 63723, 63724. Системы: метал. 63510, 63513, 63670, 63672; солевые 63525, 63714, 63716. Синтез неорг. соед. 64955, 65006

КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ

Редакторы *Г. Г. Воробьев, М. С. Яншина*

64053. **Актуальные задачи геохимии. (О дальнейшем развитии геохимических методов поисков руд). Сауков А. А.**, Вестн. АН СССР, 1958, № 3, 29—32

64054. **Геохимические поиски. Бурек** (Poszukiwania geochemiczne. Burek Jerzy), Przegl. geol., 1958, 6, № 1, 31—38 (польск.)

На основании литературных данных и сведений, полученных автором во время поездки в СССР, дается характеристика возможностей геохим. методов при поисках месторождений полезных ископаемых; описаны организация и методика проведения этих работ в СССР, США, Великобритании и других странах. Отмечается перспективность применения геохим. методов поисков в Польше. А. Егоркин

64055. **Опыт применения почвенно-гидрохимической съемки для поисков месторождений молибдена. Долуханова Н. И.** В сб.: Геохим. поиски, рудн. месторожд. в СССР. М., Госгеолтехиздат, 1957, 274—280

Проведены гидрохим. исследования и почвенно-гидрохим. съемка медно-молибденовых месторождений Кавказа, сложенных массивными изверженными породами с вкрапленным оруденением, в которых слабо развита зона окисления. Для вод, связанных с рудоносными породами, характерно повышенное содержание SO_4 и наличие Mo (поверхностные и грунтовые воды 0,001—0,1 *мг/л*, трещинные воды оруденелой зоны 0,07—8 *мг/л*). Вне пределов развития рудоносных пород Mo в водах исчезает. Вынос Mo этими водами по подсчетам автора составляет 88—573 *кг* Mo в год по каждому месторождению при общем водопритоке 5—8 *л/сек*. Установлена обратная зависимость между содержанием Mo и Ca, Mo и Fe. Почвенно-гидрохим. съемка позволила обнаружить Mo в водно-растворимой части проб в кол-вах 0,015—1,6 *мг* в 100 *г* почвы, что особенно важно для слабообводненных районов. Пробы почвы отбирались с глубины 0,2—0,3 *м* по 200—300 *г*. Водн. вытяжку приготовляют следующим образом: 50 *г* почвы, просеянной через сито (3 *мм*), помещают в колбу, добавляют 250 *мл* воды, встряхивают 3 мин. и нагревают до кипения. Разрушают органич. в-ва персульфатом аммония, пробу фильтруют в горячем виде. Намечено несколько перспективных участков, где наблюдается совпадение гидрохим. метода с почвенно-гидрохим.; последний даже более кондиционен. П. Матвеева

64056. **Опыт гидрохимических поисков свинцово-цинковых месторождений по сульфат-иону в одном из районов Армении. Крайнов С. Р.** В сб.: Геохим. поиски рудн. месторожд. в СССР. М., Госгеолтехиздат, 1957, 285—290

Для изучаемого района, характеризующегося весьма активным водообменом и малой минерализацией подземных вод (до 100 *мг/л*), в качестве наиболее чувствительного гидрохим. поискового признака выделено повышенное содержание SO_4^{2-} и соответственное изменение значения коэф. $SO_4^{2-} : Cl^-$. Некоторые сезонные изменения фонового содержания SO_4^{2-} хорошо корректируются режимными наблюдениями. Использование этого признака позволило выделить ряд перспективных участков, на большинстве которых в настоящее время обнаружены рудопроявления. Т. П.

64057. **Поиски медных руд в районе Предсудетской зоны. Выжиковский** (Poszukiwania rud miedzi na obszarze strefy Przedsudeckiej. Wyżykowski Jan), Przegl. geol., 1958, 6, № 1, 17—22 (польск.)

Анализируя возможности нахождения новых залежей Cu, автор делает вывод о необходимости обратить основное внимание на поиски осадочно-пластовых залежей в цехштейновых отложениях с.-в. склона Предсудетского вала. Вскрытие скважинами на глубине 1690—600 *м* в цехштейне меденосных пластов мощностью 22—230 *см* и с содержанием Cu 1,07—1,69% подтверждают этот вывод. Приводится план дальнейших работ. А. Егоркин

64058. **Новая редкометальная геохимическая провинция на Кольском полуострове. Чумаков А. А., Гинзбург И. В.**, Докл. АН СССР, 1957, 114, № 2, 400—403

Описано поле литиевых пегматитов, впервые найденное на Кольском полуострове. Оно связано с щелочно-гранитным плутоном и боковыми породами докембрия (суперкрустальные формации свиты Поросозеро — Чундзь-ваари и формации Кейв). См. РЖХим, 1957, 34187; 1958, 734. Т. Ионас

64059. **Промышленная геология и минеральные ресурсы. Мадхья-Бхарат. Рой-Чаудхури** (Economic geology and mineral resources of Madhya Bharat. Roy Chowdhury M. K. Bull. Geol. Surv. India, 1955, A, № 10, V, 88 pp., maps) (англ.)

64060. **Об образовании свободного водорода в земной коре, обусловленном восстановительным действием**

продуктов радиоактивного превращения изотопов. Савченко В. П., Геохимия, 1958, № 1, 14—21 (рез. англ.)

На основании литературных данных и проведенных расчетов рассмотрен баланс реакционной емкости изотопов, подвергшихся радиоактивному превращению. Реакционная емкость конечных продуктов радиоактивного превращения изотопов K^{40}, Rb^{87}, Th^{232}, U^{238} и U^{235} превышает емкость исходных изотопов на 53,1%. Такое превышение связано с накоплением Ca^{40} и Sr^{87}, которые являются активными восстановителями и разлагают воду с образованием свободного водорода. Приведен расчет возможного максим. накопления Ar, H_2, He и O_2 в 1 *кг* земной коры в результате радиоактивного распада. В 1 *км*^{3} пород земной коры за 10^9 лет может образоваться $\sim 1{,}5 \cdot 10^{-6}$ *м*^{3}, а за $2 \cdot 10^9$ лет $\sim 5 \cdot 10^6$ *м*^{3} H_2 за счет радиоактивных превращений K^{40} и Rb^{87}. Если предположить, что He и H_2 в равной степени теряются минер. частицами осадочных пород в поровое пространство этих пород, то содержание H_2 данного происхождения в природных газах будет приблизительно равно содержанию в них He.

Р. Хмельницкий

64061. **Об абсолютном геологическом возрасте магнетита из горы Витоши, определенном гелиевым методом. Йорданов, Желев, Митрани** (Относно абсолютната геологична възраст на магнетит от Витоша, определена по хелиевия метод. Йорданов Н., Желев Ж., Митрани Л.), Изв. хим. ин-т, Бълг. АН, 1957, 5, 103—112 (болг.; рез. русск., англ.)

С помощью описанной методики исследованы 2 образца магнетита из пегматитовых жил. Содержание: U $6{,}2 \cdot 10^{-4}$ и $6{,}5 \cdot 10^{-4}$%, Th $2{,}8 \cdot 10^{-3}$ и $2{,}5 \cdot 10^{-3}$%, He $4{,}24 \cdot 10^{-5}$ и $4{,}14 \cdot 10^{-5}$ *мл/г*. Возраст 25 млн. лет. На основании полученных результатов образование магматич. пород должно быть отнесено к концу палеогена и началу неогена, что не согласуется с представлениями, основанными на стратиграфич. данных (начало палеогена). Р. Хмельницкий

64062. **Определение абсолютного возраста с помощью Ar^{40}/K^{40} метода и возраст бетлиарских гемеридных гранитов. Кантор** (A^{40}/K^{40} metóda určovania absolútneho veku hornín a jej aplikácia na betliarsky gemeridný granit. Kantor Ján), Geol. práce. SAV. Zprávy, 1957, № 11, 188—200 (словацк.; рез. нем.)

Исследовано 2 образца полевых шпатов из порфировых гранитов. Содержание K 7,198 и 6,849%, Ar $2{,}952 \cdot 10^{-5}$ и $2{,}792 \cdot 10^{-5}$ *см*^{3}*/г*. Возраст 98 млн. лет. Полученные данные согласуются с данными стратиграфии.

Р. Хмельницкий

64063. **О гелии в природных газовых струях Урупского медноколчеданного месторождения. Гуревич М. Г., Овчинников И. М.**, Докл. АН СССР, 1958, 118, № 4, 771—773

Приведены результаты анализа девяти проб свободных и растворенных в природных водах газов Урупского месторождения и одной пробы газа из скважины станицы Преградной (Кавказ). Пределы содержания He + Ne в пяти пробах свободного газа месторождения 0,5921—1,5902 об.%, в пробе станицы Преградной 0,4426 об.%. По отношению He : Ar, возраст газов среднепалеозойский, что соответствует времени гидротермальной деятельности и магматич. циклов судетской фазы герцинской складчатости (на границе между нижним и средним карбоном). Предполагается возможное широкое распространение He и наличие гелиеносной газовой провинции, выходящей далеко за пределы Урупского месторождения. Р. Х.

64064. **Современные сведения о кремнеземистых минералах. I. Иваи, Цунти**, Ёгё кёкайси, Yogyo kyokai shi, J. Ceram. Assoc., Japan, 1957, 65, № 744, C412-C416 (японск.)

64065. **Гидротермальный синтез уранинита. Сидоров Г. П., Рафальский Р. П.** В сб.: Вопр. геол. урана, М., Атомиздат, 1957, 83—85

Описан метод синтезирования уранинита осаждением U^{6+} из р-ра уранилсульфата на пластинку углисто-кремнистого сланца при длительном нагревании в автоклаве до 300°. Кристаллы уранинита, преимущественно в форме куба, размером 10—20 μ концентрировались в местах скопления органич. в-ва. Свойства синтетич. уранинита отвечают свойствам наименее окисленных природных образцов (получены рентгенограмма, радиография и микрофотографии кристаллов и шлифов). И. Задорожный

64066. **Экспериментальное изучение окисления арсенидов кобальта и никеля в растворах, содержащих кислород и углекислоту. Яхонтова Л. К.**, Геохимия, 1958, № 1, 70—80 (рез. англ.)

Приведено 8 опытов (продолжительность 120 суток, т-ра 20 ± 2°) по изучению растворимости и окисляемости порошков (фракция 0,25 *мм*) шмальтина (I), раммельсбергита (II), никелина (III) и саффлорита (IV) в условиях медленного просачивания водн. р-ров, содержащих CO_2 (pH 3,7) и $CO_2 + O_2$ (pH 4,5). Состав минералов (в %): **I** As 77,68, Ni 14,19, Co 5,49, Fe 1,25; **II** As 72,36, Ni 14,15, Co 10,51, Fe 2,98; **III** As 43,58, Ni 55,14; **IV** As 68,11, Co 18,55, Fe 12,13. Показано, что в условиях опытов потери As велики (I > II > III > IV) и в случае I и IV сильно зависят от pH. Fe, Co и, в меньшей степени, Ni почти не выносятся из арсенидов (Co заметно подвижен только при окислении IV, Ni легко подвижен в случае III). Это соответствует наблюдаемой независимости катионного состава арсенатов, образованных вблизи и вдалеке от рудной массы (оптимальные условия для накопления катионов на месте должны наблюдаться для руд, содержащих Fe-IV или I, Co-I, Ni-II и I). В качестве вторичных продуктов обнаружены в основном арсенаты эритрин-аннабергитового ряда и арсенолит. При окислении I возможно образование соединений типа симплезита и смоляниновита, при окислении III возникают черные сажистые пленки с высоким содержанием Ni.

А. Чемоданов

64067. **Тепловая энергия перехода низкотемпературных форм кварца, тридимита и кристобалита в высокотемпературные формы. Сабатье** (Chaleurs de transition des formes de basse température aux formes de haute température du quartz, de la tridymite et de la cristobalite. Sabatier G.), Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1957, 80, № 10—12, 444—449 (франц.)

По данным термич. анализа теплота перехода низкотемпературных форм кварца (I), тридимита (II), кристобалита (III) равна соответственно (в *кал/г*): I$\alpha \rightarrow \beta$ 1,5, II$\alpha \rightarrow \beta_1$ 0,43, $\beta_1 \rightarrow \beta_2$ 0,23, III$\alpha \rightarrow \beta$ 4,36. Отношение изменения объема новообразований Δv к изменению тепловой энергии перехода ΔQ ($\Delta v / \Delta Q$) равны для I$\alpha \rightarrow \beta$ 2,2, III$\alpha \rightarrow \beta$ 2,7, II$\alpha \rightarrow \beta_1$ 1,5, $\beta_1 \rightarrow \beta_2$ 4,3, $\alpha \rightarrow \beta$ 2,4. Отношение $\Delta v / \Delta Q$ для витрокремней — III — I равно 1,9—2,4. Теплота перехода зависит от потенциальной энергии кристалла, связанной с пространственным перемещением атомов, т. е. с изменением объема. Поэтому отношение $\Delta v / \Delta Q$ в обоих случаях близко по величине. В. Завьялов

64068. **О воздействии фторидов различной концентрации на гидроксилапатит. Ратье** (Zur Einwirkung von Fluorid verschiedener Konzentration auf Hydroxylapatit. Rathje Werner), Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde, 1957, 77, № 2, 156—160 (нем.)

Найдено, что при воздействии фторидов высоко-

конц-ии на гидроксилапатит происходит их разложение с образованием ионов PO_4^{-3} и OH^-; малые конц-ии фторидов (ниже тех, которые соответствуют растворимости CaF_2) разложения апатита не вызывают, но переводят гидроксилапатит в гидроксилфторапатит. Большие добавки CaF_2 в удобренные и неудобренные почвы не вызывают снижения усвояемости фосфорной к-ты; при смешении CaF_2 с растворимыми фосфатами Ca и Mg не происходит изменения растворимости фосфорной к-ты. Л. Матвеева

64069. О природном сульфатапатите. **Васильева З. В., Лицарев М. А., Органова Н. И.**, Докл. АН СССР, 1958, 118, № 3, 577—580

На флогопитовом месторождении, расположенном в верховье р. Правый Курунг-Хоонку (Алданский р-н), среди диопсидовых пород в одном штуфе обнаружена неразделимая смесь апатитов. Данная смесь исследована с помощью микроскопич. и рентгеноскопич. анализов. Хим. состав (в %): P_2O_5 38,63, SO_3 2,58, CO_2 1,05, CaO 53,23, SrO 0,20, TR_2O_3 следы, Na_2O 0,98, H_2O 0,79, F 3,10, Cl 3,50, сумма 101,06, $-O = Cl_2$ 0,81, сумма 100,25. На основании эксперим. и литературных данных сделан вывод, что сульфат-апатит, являющийся составной частью образца, представляет собой сочетание Na—S—Cl с предполагаемой ф-лой $Na_6Ca_4S_6O_{24}Cl_2$. Эта разновидность апатита до сих пор в природе не наблюдалась. Теоретич. состав (в %): Na_2O 26,22, CaO 23,72, SO_3 50,80, Cl 7,50. Вычисленный уд. вес 2,93. Минерал почти изотропный, $n = 1{,}675$; a 9,56, c 6,77, $c:a = 0{,}708$. Другой апатит, слагающий данный образец, является доминирующим и представлен Cl — OH-апатитом, в которой $Cl:(OH+F) = 1$. Его ф-ла $Ca_{10}P_6O_{24}Cl_1(OH,F)$; вычисленный уд. вес. 3,16; n_o 1,642, n_e 1,633, $n_o - n_e = 0{,}09$; a 9,41, c 6,86, $c:a = 0{,}729$. Сделан вывод, что обычный апатит образует полные псевдоморфозы по более раннему сульфат-апатиту, который ввиду его растворимости является неустойчивым в условиях метосоматоза и сохраняется лишь в ядрах кристаллов. Р. Хмельницкий

64070. **Ультраосновные породы серпентинитового пояса Среднего Побужья и их кора выветривания. Лебедев** (Ультраосновні породи серпентинітового поясу Середнього Побужжя і кора їх вивітрювання. Лебедєв Ю. С.). Наук. щорічник. Геол. фак. Київськ. ун-ту, 1956, Київ, 1957, 641—642 (укр.)

64071. **Анкаратрит-пикриты горы Медвежьей. Гапеева Г. М.**, Материалы Всес. н.-и. геол. ин-та, 1957, вып. 21, 5—21

Базальтоиды горы Медвежьей (зап. склон хр. Сихотэ-Алиня) обнажаются в центральной части возвышенности, сложенной в основании гнейсами. Четкий контакт с ними и отчетливо выраженная линейность выходов определяют дайковую форму экструзивного тела. Петрографически базальтоиды разделяются на анкаратриты, анкаратрит-пикриты, пикриты и эруптивные брекчии. Все разновидности содержат обильные включения сростков и отдельных кристаллов Fe = Mg-силикатов, отвечающих по составу лерцолиту. Приведены хим. анализы, расчеты структурных ф-л, оптич. и физ. константы оливина, моноклинного и ромбич. пироксенов, шпинели и названных сростков, а также хим. анализа анкаратритов. Автор не решает окончательно вопрос о происхождении сростков, но отождествляет их с оливиновыми включениями в кимберлитах. По условиям образования, отраженным в особенностях структуры и текстуры пород, базальтоиды горы Медвежьей относятся к образованиям типа трубок взрыва, в которых агломератовый материал скреплен и частично переработан магматич. расплавом. В. Кудряшова

64072. **Роль процессов ассимиляции в формировании гранитоидов г. Калканата. Борисов О. М.**, УзССР Фанлар Акад. ахбороти. Геол. фанлари сер., Изв. АН УзССР. Сер. геол., 1957, № 4, 23—35 (рез. узб.)

64073. **О кривых поглощения биотика из гранитоидов среднего течения р. Ишима в Северном Казахстане. Емельяненко П. Ф.**, Вестн. Моск. ин-та. Сер. биол., почвовед., геол., геогр., 1957, № 4, 189—193

Получены кривые спектрального поглощения биотита в шлифах монцонитов Любимовской интрузии, трех фациальных разновидностей Дальненского массива (аляскитовые граниты главной интрузивной фации, дополнительные интрузии и роговообманковые граниты фации эндоконтакта) и двуслюдяных гранитов Кызылсуйской интрузии. Поглощение определялось для волн с колебаниями, параллельными Ng и Np (монохроматор УМ-2). Установлено 3 типа кривых, позволяющих определить связь окраски биотита с содержанием хромофоров (Fe^{3+}, Fe^{2+}, Ti) и указывающих на наличие в образцах микроскопич. кол-ва вторичных минералов. А. Чемоданов

64074. **Изучение распределения урана и тория в диоритовой формации Конье (Аоста, долина). Фенольо, Риго** (Ricerche sulla distribuzione di uranio e torio nella formazione dioritica di Cogne (Valle d'Aosta). Fenoglio Massimo, Rigault Germano), Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat e natur., 1957, 23, № 3—4, 107—116 (итал.)

Исследование производилось методом ядерных эмульсий. Найдено, что радиоактивность связана с ортитом и титанитом, для которых вычисленная уд. активность соответственно равна 0,591 и 0,0559. Отношение $Th:U \approx 1$. Результаты изучения позволяют авторам сомневаться в априорном утверждении, что отношение Th : U в минералах, представляющих незначительные компоненты пород, должно быть постоянным и равным 3. Н. Халатова

64075. **Первая находка симпсонита в СССР. Соседко А. Ф., Денисов А. П.** Докл. АН СССР, 1958, 118, № 4, 811—814

В пегматитовых жилах р-на г. Лешая (сев. часть Кольского полуострова) обнаружен симпсонит, находящийся в парагенезисе с клевеландитом, слюдой, цезиевым бериллом, сподуменом, турмалином и др. Минерал имеет хорошую спайность в двух направлениях; твердость 7; уд. вес 6,61. На основании рентгенометрич. исследования вычислены параметры элементарной ячейки: a 7,37774 ± 0,00202, c 4,51616 ± 0,00558, $c:a$ 0,612134. Хим. анализ на основные компоненты (в %): Al_2O_3 24,47, Ta_2O_5 68,32, Nb_2O_4 3,65, сумма 96,47. По данным качеств. р-ций W и Sn отсутствуют. Ф-ла $4Al_2O_3 \cdot 3Ta_2O_5$. Образование симпсоната приурочено к последним стадиям формирования пегматитовых жил, для которых характерна значительная, по сравнению с более ранними стадиями, конц-ия Na, Li, Cs, Be, Ta, отчасти Rb, а также H_2O и F. Минералообразование в этой стадии шло путем замещения ранее образовавшихся минералов, в частности микроклина и сподумена. Р. Хмельницкий

64076. **Новый тип колчеданно-полиметаллического оруденения на Урале. Осетров О. А.**, Сб. научн. тр. Моск. ин-т цветн. мет. и золота, 1957, № 27, 341—357

В. Аршинское месторождение (западный склон Южного Урала) является промышленным месторождением Pb на Урале. Рудные тела приурочены к центральному блоку доломитов Авзянской свиты, где они залегают в виде линз, согласных сланцеватости вмещающих протерозойских осадочных пород. Руды представляют собой тонко- или мелкозернистый агрегат с прожилково-вкрапленным, полосчатым или гнездовым распределением пирита, сфалерита, галенита, кварца. Текстура руд массивная. Пирит идиоморфен

к другим рудным и жильным минералам. Средний состав (в %): пирит 85—90, сфалерит 5, галенит 2. Химически в галените установлены 0,5 — $1,5 \cdot 10^{-4}$% Au и 5 — $8 \cdot 10^{-3}$% Ag. Спектральным путем обнаружены в галените и сфалерите 1% Pt, 0,001—0,1% Pd, 0,01% Rh — от кол-ва Au, в мономинер. фракциях галенита и сфалерита Ga и Ge ($n \cdot 10^{-3}$), в сфалерите Cd (0,01—0,07%), в пирите Ca (0,01%). Типоморфными элементами сульфидных жил являются Fe, S, Pb, Zn, Cd, Ga, Ge, Ag, Au, Pt, Pd, Rh, Co, Si, Al, K, которые указывают на связь с магмой средней кислотности. Au, Ag, Pt, Pd, Ro, Ge и Ga образуют с пиритом, галенитом и сфалеритом твердые р-ры. Парагенезис минералов показывает, что месторождение образовалось при 300—200°. Видимой связи с магматич. породами нет. Г. Волков

64077. О явлении природного потенциала в рудных месторождениях и окружающих пластах. Охаси (Ohashi Syuji), Нихон когё кайси, J. Mining Inst. Japan, 1956, **72**, № 819, 489—495 (японск.; рез. англ.)

64078. К металлогенической характеристике Аджаро-Триалетской складчатой системы. Надирадзе В. Р., Сакартвелос политекникури институти. Шромеби, Тр. Груз. политехн. ин-т, 1957, № 8, (56), 23—32 (рез. груз.)

В геологич. строении названной системы принимают участие осадочные, осадочно-вулканогенные и вулканогенные отложения от верхнего мела до верхнего миоцена и интрузивные породы преимущественно среднего состава. В результате тектоно-магматич. анализа выделяется 5 интрузивных групп: боржомская — среднеэоценовая, триалетская — предверхнеэоценовая, ахалцихская — верхнеэоценовая, аджарская — нижнемиоценовая и саирмская — миоплиоценовая. Рудогенными являются только аджарская и триалетская фазы, которым соответствуют две металлогенич. эпохи: предверхнеэоценовая и нижнемиоценовая. Все рудные месторождения обеих эпох пространственно и генетически связаны с интрузиями среднего состава. На генетич. связь указывают зональное распределение месторождений вокруг интрузий, геохим. унаследованность состава постмагматич. рудопроявлений от такового интрузивных пород, а также приуроченность интрузий и рудных месторождений к одновозрастным структурам. В. Кудряшова

64079. Кварцевые жилы в медистых песчаниках Джезказгана. Мануилова Н. С. Разведка и охрана недр, 1958, № 3, 13—17

На основании литературных данных и данных микроскопич. исследования шлифов, изготовленных из керна скважин, изучен процесс образования кварцевых жил в песчаниках. Описываемый процесс нельзя рассматривать как результат привноса SiO_2 гидротермами или выщелачивания его из вмещающих пород с помощью поступавших горячих стерильных р-ров. Выделение SiO_2 из зерен полевого шпата и обломков кремней является следствием бокового давления и связанных с ним физ.-хим. факторов, обусловливающих растворение и перекристаллизацию SiO_2 (изменение т-ры в породе и в р-рах, изменение конц-ии различных компонентов, особенно конц-ии CO_2, щелочности, кислотности р-ров и т. п.). Участвующие в процессе растворения и перекристаллизации р-ры должны быть пересыщены SiO_2 и содержать щелочи, щел. земли и полуторные окислы, освобожденные при разложении полевых шпатов. Процесс шел в сторону стабилизации SiO_2 и выноса остальных компонентов. В результате происходило выделение кристаллов вторичного кварца и образование кварцевых жил. Р. Хмельницкий

64080. О новой гипотезе осадочного происхождения альпийских месторождений типа Блейберг. I. Кольбертальдо (Sulla nuova ipotesi dell'origine sedimentaria dei giacimenti alpini tipo Bleiberg. I. Colbertaldo Dinodi), Rend. Soc. mineral. ital., 1957, **13**, 205—212 (итал.)

По некоторым признакам (обратный порядок выделения: галенитпирит — сфалерит; отсутствие Ag в галените и др.) названный тип месторождений принимается как осадочный. Однако автор выступает против этого, считая, что специфич. черты месторождений обусловлены циркуляцией телемагматич. гидротермальных р-ров в известково-доломитовых породах с вскрышей мергелисто-битуминозных сланцев. Эти условия привели к образованию рассеянно-вкрапленного типа оруденения ZnS. Н. Халатова

64081. Закономерности формирования ртутного оруденения в Закарпатье. Мерлич Б. В., Сов. геология, 1958, № 2, 73—89 (рез. англ.)

Оруденение связано с вулканич. породами паннона и плиоцена. Рудоносные зоны приурочены к сочленению крупных региональных структур, а расположение рудопроявлений контролируется блоковыми структурами. Источником Hg-минерализации являлись постмагматич. р-ры, связанные с андезито-базальтами верхнеплиоценовой фазы вулканизма. В составе рудопроявлений отмечаются минералы (в порядке их выделения): метациннабарит, марказит, кварц, халцедон, барит, сидерит, доломит, артинит, кальцит; нередко присутствуют минер. битумы (кертисит, карпатит) и жидкие органич. в-ва. По 150 определениям т-ры гомогенизации включений р-ров в кварце, кальците и барите устанавливается, что Hg-рудопроявления формировались в температурном интервале 60—140°. В районе отмечаются также Pb-Zn- и As-Sb-руды, по времени предшествовавшие Hg-оруденению. В. Кудряшова

64082. Нахождение борнита и ковеллина в Фунтана-Раминоза (Сардиния). Оньибен (La presenza di bornite e covellina a Funtana Raminosa (Sardegna). Ognibe n Gino), Period. mineral., 1957, **26**, № 2—3, 331—344 (итал.; рез. англ.)

В полиметаллич. руднике Фунтана-Раминоза пирит, сфалерит и халькопирит замещаются гипогенным борнитом. Ковеллин находится только в виде следов и, вероятно, является продуктом превращения борнита. Н. Халатова

64083. Об образовании залежей магнезита. Сливова (Uwagi o powstawaniu złóż magnezytowych. Sliwowa, Grażyna), Przegl. geol., 1957, **5**, № 10, 480—481 (польск.)

Описаны гидротермальные месторождения магнезита в Нижней Силезии, связанные с интрузиями ультраосновных пород — дунитов и перидотитов, богатых Mg. В процессе серпентинизации этих пород Mg поступал в водн. р-р, богатый CO_2, выпадая сразу в виде $MgCo_3$ или мигрируя на некоторое расстояние. Такие особенности генезиса магнезита обусловили сложные формы его залегания, что весьма затрудняет поисковые работы. А. Егоркин

64084. О происхождении залежей магнезита. Метасоматические залежи Цумпанель (Ортлес), [Италия]. Андреатта (Un contributo alla conoscenza dell'origine dei giacimenti di magnesite: giacimenti metasomatici di Zumpanel (Ortles). Andreatta Ciro), Rend. Soc. mineral. ital., 1957, **13**, 71—105 (итал.; рез. англ.)

Результаты изучения залегания и состава отложений и вмещающих доломитовых пород приводят автора к выводу о метасоматич. генезисе магнезитовых руд из доломитов под действием гидротермальных р-ров. Этот вывод подкрепляется 11 хим. анализами основных и промежуточных разностей пород, пересчитанных на модальный состав. Образование магнезитов,

вероятно, связано с до- или синтектонич. магматизмом. Р-ры, обогащенные MgO за счет глубинной дедоломитизации, поднимались вверх, уплотняя и перекристаллизовывая вмещающие доломиты. Те же р-ры последовательно отлагали по трещинам в магнезиальных участках и окружающих доломитах белый крупнокристаллич. доломит (шпат), пирит и тетраэдрит.

В. Кудряшова

64085. **Кембрийские конгломераты и их связь с зеленокаменными породами Кампо Пизано (Иглезиас). Сообщение I. Россетти, Дзуккини** (Conglomerato cambriano e suoi rapporti con le rocce verdi di Compo Pisano (Iglesias). Nota I. Rossetti V., Zucchini A.), Rend. Soc. mineral. ital., 1957, **13**, 341—349 (итал.)

Кембрийские конгломераты состоят из изотропной железистой массы — цемента, включающей мелкие округлые гальки. Хим. анализ крупной гальки серого цвета (в %): SiO_2 93,86, TiO_2 0,14, ZrO_2 1,12, Al_2O_3 2,36, Fe_2O_3 0,47, Na_2O 0,48, K_2O 0,63, H_2O + 1,10, сумма 100,16. С Zr связывается обнаруженная радиоактивность. Хим. анализ цемента из верхнего и нижнего слоев соответственно (вес. %): SiO_2 71,14; 65,01; TiO_2 0,75; 1,46; Al_2O_3 17,15; 15,58; Fe_2O_3 1,74; 3,19; FeO следы; следы; MnO следы; следы; CaO 0,61; 0,28; MgO 0,21; 0,20; Na_2O 1,18; 1,02; K_2O 0,23; 0,15; H_2O 7,22; 12,44; сумма 100,23; 100,33. Каолинит является преобладающим компонентом цемента; в меньшем кол-ве присутствуют иллит и глауконит. Геолого-петрографич. сопоставление позволяет стратиграфически связать слои конгломератов и зеленокаменных пород («диабазы»).

Н Халатова

64086. **О контактово-метаморфических породах из Ивандзуми, северная часть горной области Китаками. Кано** (Kano Hirohi), Ганоэки кобуцу косё гаккайси, J. Japan. Assoc. Mineral., Petrol. and Econ. Geologists, 1957, **41**, № 6, 254—626 (японск.; рез. англ.)

Вдоль западного контакта гранодиоритового массива Таноката встречаются разнообразные приконтактовые породы. Гранодиориты делятся на две разновидности, отличающиеся петрохимически, особенно по величине отношения $K_2O : Na_2O$. В связи с этим отмечаются ореолы разного минер. состава: в одном случае — силлиманито-андалузитовые роговики с промежуточной зоной контакта гранодиорита и слоистых гнейсов (силлиманит и андалузит замещаются мусковитом); во втором случае гнейсы не контактируют (силлиманит и андалузит остаются стабильными). Иногда вблизи контакта встречаются кварц-порфиробластовые метаморфизованные сланцы, а в восточной части контакта — кордиеритовые породы с Cu-Fe-минерализацией.

В. Кудряшова

64087. **Кварцит с горы Монте Бракко (Коттские Альпы). Пальяни** (La quarzite di Monte Bracco (Alpi Cozie). Pagliani G. Peyronel, Rend. Soc. mineral. ital., 1957, **13**, 281—294 (итал.)

Описан кварцит, включающий, кроме кварца, минералы: мусковит (серицит), полевой шпат и биотит; второстепенные — эпидот, апатит; очень редкие — рутил, турмалин, пирит, окислы Mn. Хим. состав 2 образцов с 91% кварца, 6% серицита, 3% акцессориев (с полевым шпатом) и 86% кварца, 7% серицита, 6% полевого шпата и 1% акцессориев (в % соответственно): SiO_2 95,36; 92,36; Al_2O_3 2,74; 4,90; Fe_2O_3 0,20; 0,50; FeO 0,27; 0,34; MnO сл.; сл.; MgO 0,41; 0,28; CaO 0,30; 0,33; K_2O 0,57; 1,17; Na_2O 0,05; 0,07; H_2O- 0,04; 0,02; H_2O+ 0,28; 0,12; P_2O_5 0,04; 0,06; сумма 100,26; 100,15; TiO_2 не обнаружен. Происхождение кварцита осадочное — из песков нижнего триаса, подвергшихся значительной перекристаллизации. Полевой шпат, вероятно, детритового происхождения. Макроскопич. ориентация и поверхностные отпечатки могли образоваться во время альпийского орогенеза или в последующие эпохи.

Н. Халатова

64088. **Новые данные о графитоносных породах в бассейне реки Берды. Шелудько** (Нові дані про графітоносні породи басейну річки Берди. Шелудько Т. Х.), Наук. зап. Київськ. ун-т, 1957, **16**, № 14, 127—137 (укр.; рез. русск.)

Обнаружено несколько новых выходов графитовых пород (Выбоевское месторождение), представленных гранито-биотито-графитовыми гнейсами. Среднее содержание графита 17,8%. Происхождение пород — осадочно-метаморфическое. Источники графита — органич. остатки в древних осадочных породах. Приводится минералого-петрографич. характеристика графитовых гнейсов.

Т. Ионас

64089. **Давидиты из района гор Маунт — Айза, Клонкарри, Квинсленд. Лоренс, Си, Мак-Брайд, Хофер** (Davidites from the Mt. Isa-Cloncurry District, Queensland. Lawrence L. J., See G. T., McBride Fiona, Hofer Hans), Econ. Geol., 1957, **52**, № 2, 140—148 (англ.)

В Западном Квинсленде в метаморфич. сланцах и гранулитах архея и раннего протерозоя встречаются выделения урансодержащего ортита, браннерита и давидита. Ассоциирующие минералы: актинолит, скаполит, ильменит, халькопирит, кварц, гематит, кальцит. Результаты хим. анализа давидита — черного из кальцитовых линз в гранулитах, стального — серого из элювия и темно-серого до серовато-черного, вкрапленного в гранулитах (в %, соответственно): TiO_2 46,72; 54,03; 35,42; FeO 18,33; 15,61; 18,22; Fe_2O_3 16,53; 12,43; 15,17; U_3O_8 6,41; 2,17; 20,16; V_2O_3 2,88; 2,26; 3,10; Al_2O_3 1,05; 3,53; 1,61; SiO_2 6,02; 3,29; 5,25; CaO 1,71; 4,50; 1,84; MgO 0,17; 1,20; 0,14; MnO 0,61; 0,25; 0,63; Cr_2O_3 —; 0,04; —; сумма 101,54; 100,43; 99,31. Качеств. спектральный анализ показал присутствие Sn, Pb, Zn, Be, In, Ag, Cu, Sb, Zr, La, W, Cr во всех разностях, As и Mo — в первый, Ru и Ph — во второй и третьей; Ge, Ta, Cd и Au не обнаружены. Измерена радиоактивность и получены рентгенограммы всех разностей. Предполагается, что давидит имеет регионально-метаморфич. происхождение, но присутствие в двух разностях Ru и Rh — элементов ультраосновных пород — указывает, что материал до метаморфизма был принесен из различных областей.

Г. Воробьев

64090. **Определение величины pH осадкообразования в зоне химической осадочной дифференциации. Кавеев М. С.**, Изв. Казанск. фил. АН СССР. Сер. геол. н., 1957, № 6, 243—246

Предложена ф-ла, связывающая pH р-ра и состав выпадающего осадка: $pH = 7\lg \sqrt{\Sigma A' \cdot \Sigma K'} + \lg \sqrt{100 - Cs}$, где Cs — степень диссоциации солей (в %), A' и K' — удесятеренная величина отношения процентного содержания минер. составных частей породы, выраженного в виде иона или окисла, к мол. весу компонентов. Результаты расчетов сопоставлены с литературными данными по определению в природных условиях pH осаждения 18 слаборастворимых осадочных пород минералов и pH суспензии 26 минералов.

А. Чемоданов

64091. **Миграция олова в зоне гипергенеза. Мицкевич** (Міграція олова в зоні гіпергенезу. Міцкевич Б. Ф.), Доповіді АН УРСР, 1958, № 2, 213—216 (укр.; рез. русск., англ.)

Приведены результаты экспериментов по выщелачиванию Sn из касситерита, а также по определению содержания Sn в золе растений, отобранных в районе развития оловоносных коростенских гранитов. На основании полученных данных сделан вывод о том, что Sn может переходить в р-ры не только из сульфидных минералов, но и из касситерита. Таким образом, в условиях образования коры выветривания касситерит

образует не только механич., но и хим. ореолы рассеяния. В связи с этим обосновывается возможность использования геохим. методов, в частности биогеохим., при поисках Sn на Украине. Резюме автора

64092. **Предлагаемые классификация и терминология пород в серии бокситы — глины — железоокисные руды. Конта** (Proposed classification and terminology of rocks in the series bauxite — clayiron oxide ore. Konta Jiri), J. Sediment. Petrol., 1958, **28**, № 1, 83—86 (англ.)

64093. **Об образовании непроницаемого слоя в соляных полях. Часть 2. Отношение между глинистым слоем и песчаным основанием. Суги, Мацусита, Такаянаги** (Sugi Jiro, Matsushita Hiroshi, Takayanagi Toshiko), Нихон сио-гаккайси, Bull. Soc. Salt Sci., Japan, 1957, **11**, № 1, 16—19 (японск.; рез. англ.)

Изучено отношение между укрупнением колл. глинистых частиц и величиной песчаных частиц в песчаном основании. Морские илы, где много колл. частиц и мало органич. в-в, образуют непроницаемый слой в соляном поле. Часть I см. РЖХим, 1958, 758. Резюме автора

64094. **Физико-химическая обстановка формирования месторождений калийных солей в прошлом Земли. Валяшко М. Г.**, Геохимия, 1957, № 6, 470—480 (рез. англ.)

Процессы формирования отложений калийных солей идут по метастабильному «солнечному» пути, с главными минералогич. формами — сильвином и карналлитом. Большое число К-месторождений не содержит $MgSO_4$ или содержит его только в виде полигалита, что указывает на формирование их из метаморфизованной морской воды. Для соляных бассейнов в сухом климате метаморфизация развивается по прямому пути с потерей иона SO_4^{2-}; при этом рапа взаимодействует с вносимыми в нее водами $Ca(HCO_3)_2$ или $CaCO_3$ по р-ции $Ca(HCO_3)_2 + MgSO_4 \rightarrow CaSO_4\downarrow + Mg(HCO_3)_2$ и за счет катионного обмена $CaX + 2Na^+ + SO_4^{2-} \rightleftarrows Na_2X + CaSO_4\downarrow$. Полное соответствие стратиграфич. колонок, выведенных теоретически из этих представлений, с фактически наблюдаемым делает понятным физ.-хим. обстановку образования К-месторождений в прошлом Земли и позволяет их рассматривать как продукт естественного развития соляного бассейна с морским питанием в сухом климате. Различные месторождения образовались на разных стадиях метаморфизации, о чем говорит их минералогич. состав. Метаморфизация могла пойти и по обратному пути там, где бассейн питался водами, богатыми SO_4^{2-}, что сопровождается увеличением содержания $MgSO_4$ в месторождении. Это возможно только в узких предгорных прогибах. Л. Матвеева

64095. **Экскурсия по калийному руднику Нейхоф-Эллерс с соображениями о петрографии калийного района Верра-Фульда. Кюн** (Führung durch das Kalibergwerk Neuhof-Ellers, obere Sohle, nebst einigen Beiträgen zur Petrographie des Werra-Fulda-Kalireviers. Kühn Robert), Fortsch. Mineral. 1957, **35**, № 1, 60—81 (нем.)

Соленосная толща округа Фульда (Зап. Германия) отвечает по возрасту древнейшей соленосной толще немецкого цехштейна. В состав толщи входит в разных кол-вах целый ряд галогенных минералов (по данным 28 анализов в %): сильвин 0,11—38,67, галит 0,36—94,59, кизерит следы — 62,00, карналлит до 88,21, каинит до 76,34, лангбейнит до 46,75, ангидрит 0,02—3,91, полигалит до 4,94. Толща отлагалась в изолированном бассейне, при значительном обеднении бором. Для установления условий образования месторождения автором, наряду с обычными петрографич. методами, применялся Br-метод. На основании анализа конц-ий и распределения изоморфного Br автор приходит к выводу, что большинство вышеперечисленных минералов, в том числе каменная соль, являются переотложенными еще в цехштейне. В. Юдина

64096. **Химико-минералогическое изучение железных руд Баррандьену. I. Месторождение Хрустенице. Бабчан, Втеленский** (Chemicko-mineralogické studium železných rud Barrandienu. I. Lokalita Chrustenice. Babčan Jan, Vtělenský Jiří), Věst. Ústřed. ústavu geol., 1958, **33**, № 1, 37—57 (чешск.; рез. англ.)

На основании 96 хим. анализов (определялись FeO, CaO, MgO, MnO, Al_2O_3, Fe_2O_3, CO_2, SiO_2, TiO_2, P_2O_5, S, H_2O, органич. в-во, а также pH) составлены вариационные диаграммы состава руд. Установлена прямая корреляция для CaO и P_2O_5, FeO и CO_2, MnO и CO_2, Al_2O_3 и SiO_2, S и органич. в-ва, TiO_2 и Fe_2O_3, MgO и SiO_2 и обратная корреляция для CO_2 и SiO_2, Fe_2O_3 и Al_2O_3. Произведено сопоставление хим. состава с минералогическим и затронуты вопросы генезиса руд. Г. Воробьев

64097. **«Глауконитовые» шарики, их минералогическая природа и применение для стратиграфической интерпретации. Берст** («Glauconite» pellets; their mineral nature and applications to stratigraphic interpretations. Burst John F.), Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, 1958, **42**, № 2, 310—327 (англ.)

64098. **О закономерностях распределения железорудных месторождений в Саксаганском районе Кривого Рога. Джедзалов А. Т.**, Изв. АН СССР. Сер. геол., 1958, № 2, 55—76

Показаны условия образования древней коры выветривания, с которой связаны железорудные месторождения. Ведущими факторами в этом процессе являются петрохим. особенности пород и дизъюнктивные тектонич. структуры. Превращение железистых кварцитов в богатые руды происходило двумя путями: а) вынос SiO_2 с образованием рыхлых пород и б) привнос гидроокиси Fe с образованием плотных руд. Установлена резко выраженная зависимость минералогич. состава руд от вмещающих пород; в джеспилитах образуются мартитовые руды с содержанием Fe до 45%, в силикатных железистых кварцитах — гидрогематито-мартитовые руды с 25—40% Fe, в железисто-силикатных сланцах — гидрогематитовые руды. Интенсивность процессов выветривания уменьшается в этой же последовательности. Среди неокисленных и невыщелоченных участков железистых кварцитов рудные залежи не встречаются. В. Завьялов

64099. **О фациальной приуроченности кремнеземового и карбонатного цементов терригенных пород. Бровков Г. Н.**, Изв. Сибирск. отд. АН СССР, 1958, № 2, 33—42

Исследовалась зависимость состава цемента (Ц) терригенных пород (кремнеземового, карбонатного) от фациальных условий их образования. Установлено, что кремнеземовый Ц, образованный в стадию диагенеза, очень типичен для обломочных пород аллювиально-дельтового происхождения и нетипичен для отложений морей нормальной солености. Спутниками SiO_2 в Ц являются анкерит, сидерит, глинистые минералы, реже доломит, кальцит. Кальцитовый Ц свойственен песчано-алевролитовым отложениям морей нормальной солености, находящихся в зоне теплого климата; ассоциирующий минерал — доломит. Анкеритовый и сидеритовый Ц приурочены к терригенным отложениям опресненного морского побережья гумидных областей (угленосные толщи); спутниками являются кварц, брейнерит, гидрослюды, доломит. В. Завьялов

64100. **Минералогический состав осадков юрских отложений Северной Ферганы. Карабалаев К. К.**, Тр. Ин-та геол. АН КиргССР, 1957, вып. 9, 161—174

64101. **Четвертичные карбонатные породы в г. Москве, их генезис, формирование и инженерно-геологическая характеристика. Котлов Ф. В.,** Тр. Лабор. гидрогеол. проблем. АН СССР, 1957, **14**, 24—48

Обнаружена линза (800 × 250 × 7,5 *м*), состоящая из карбоната кальция на 75—90%. Порода названа озерно-болотным мелом. Его формирование происходило в старечных условиях в основном хим. путем. Главным источником карбонатов служили грунтовые воды гидрокарбонатно-кальциевого типа. Выпадение $CaCO_3$ из р-ра происходило при повышении т-ры, величины pH и уменьшении содержания CO_2 при проникновении грунтовых вод в старечный водоем. Ожелезнение озерно-болотного мела также связано с поступлением грунтовых вод. В. Зверев

64102. **Состав нижнепермских осадочных формаций Печорского каменноугольного бассейна. Македонов А. В., Родный Н. И.,** Геохимия, 1957, № 6, 538—552 (рез. англ.)

Изучен хим. состав пород воркутской (I) и подстилающей юньягинской (II) серии пород. I серия мощностью 1400—2400 *м* представлена песчаниками, алевролитами, аргиллитами, углем; образование происходило в мелководном опресненном бассейне лагунного типа в условиях переменно-влажного климата. II серия мощностью 1000—1500 *м* сложена песчаниками, алевролитами, аргиллитами; осадки отлагались в мелководном морском бассейне. Для геохим. характеристики использовано более 900 спектральных анализов, 600 хим. анализов и несколько сотен анализов углей, золы и конкреций. Приведены таблицы содержаний хим. элементов в обеих сериях и в отдельных литолог. разностях; произведено сравнение этих данных со значениями для кларков литосферы и палеозойских угленосных формаций. Среднее содержание хим. элементов (вес.%) соответственно для I и II серий: H 0,65; 0,5; C 4,21; 1,59; O 48,92; 49,61; Na 0,97; 0,94; Mg 1,76; 1,95; Al 8,22; 7,47; Si 26,0; 27,68; P 0,1; 0,08; S 0,25; 0,27; K 1,61;1,67; Ca 2,8; 3,4; Fe 5,21; 4,72. Выяснено, что содержание P, Fe, Ca позволяет судить о геохим. своеобразии этих формаций. Аргиллиты и песчаники концентрируют Fe, органич. C и Mn, в конкрециях — Mn и карбонатный C. Геохим. особенности изученных формаций (особенно различия в солености водоемов) связываются с геотектоническими условиями, климатом и фациальными особенностями. Л. Флерова

64103. **Связь между минералогическим составом и физико-химическими свойствами некоторых глин Белоруссии. Томилина Т. М., Верзал А. И.,** Сб. научн. работ. Н.-и. ин-т стройматериалов. БССР, 1957, вып. 6, 203—214

Изучены глины с применением методов: хим., механич., термич. и окрашивания. Генетически различаются: озерно-ледниковые, озерно-аллювиальные, лагунно-континентальные, моренные и лёссовидные глины и суглинки. По данным окрашивания глины являются: 1) гидрослюдистыми, 2) переходными гидрослюдистыми — монтмориллонитовыми, 3) переходными гидрослюдистыми — каолинитовыми. Хим. состав этих групп соответственно (по 22 анализам, в %): SiO_2 50,86—78,09; 54,76—73,64; 50,7—50,98; Al_2O_3 10,20—15,70; 13,45—20,70; 18,0—19,22; Fe_2O_3 2,01—6,40; 4,00—10,20; 8,00—8,00; CaO 0,98—13,05; 0,63—7,88; 4,62—5,86; MgO 1,15—4,99; 0,54—2,17; 3,04—3,60; п. п. п. 2,84—15,04; 4,29—11,19; 9,60—9,70. Содержание органич. в-в колеблется от 0,25 до 2,31%. В. Завьялов

64104. **Изучение изменений глинистых минералов при высокой температуре при помощи рентгеновских лучей. Грим, Кульбицкий** (Etude aux rayons X des reactions des mineraux argileux à haute temperature. Grim Ralph E., Kulbicki G.), Bull. Soc. franç. céram., 1957, № 36, 21—27, Discuss, 27 (франц.; рез. англ., нем.)

Представлены результаты непрерывных наблюдений посредством дифракции рентгеновских лучей за изменением кристаллич. фаз в глинистых минералах во время нагревания. Приводится описание прибора. Опыты производились с несколькими типами глинистых минералов. Поглощенный комплекс глин насыщался различными катионами. Каолиновые глины при нагревании образуют сначала муллит, затем кристобалит. Для монтмориллонитов фазы изменения могут быть: кварц, кристобалит, кордиерит, муллит, шпинель и анортит в зависимости от характера образца и природы поглощенных катионов. Иллиты образуют муллит. Метод позволяет определить пределы существования и быстроту кристаллизации каждой фазы. Легко может быть изучено влияние быстроты нагревания, а также различия в составе и структуре глины на характер и развитие фаз. Опыты показывают, что образование природных силикатов при высоких т-рах в бо́льшей степени должно зависеть от характера способных к ионному обмену катионов и от структуры первичного материала, чем от валового состава минералов. В. Красинцева

64105. **Современные объекты сравнения при изучении происхождения угля и нефти. Потонье.** (Rezente Vergleichsobjekte zur Entstehung von Kohle und Erdöl. Potonié Robert), Z. Dtsch. geol. Ges., 1957(1958), **109**, № 2, 411—447 (нем.)

По материалам бурения, проведенного в районе рек Мемель и Хавель, выявляется аналогия между современным органич. отложениями и исходным в-вом ряда каустобиолитов. Современные сапропели по условиям и физ-хим. обстановке своего образования имели соответствующие аналоги в прошлом и могут быть разделены на амфи-, мета- и эусапропели, причем первые из них в прежние геологич. времена могли служить материнским в-вом бурого угля, богхеда или кукерсита, вторые — некоторых углей или горючего сланца, третьи — ряда сланцев или, в случае низкого содержания минер. примесей, нефти. Г. Бонвеч

64106. **К вопросу о генезисе уранового оруденения в углях. Некрасова З. А.** В сб.: Вопр. геол. урана. М., Атомиздат, 1957, 37—54

На основе изучения безымянного месторождения ураноносных углей юрского возраста отрицается правильность гипотезы о сингенетичном происхождении U в углях. Приводятся данные, свидетельствующие об эпигенетич. характере рудоотложения, явившегося результатом выделения U из подземных вод в уже сформировавшихся пластах углей и сопутствующих им пород. Большую роль при этом играли восстановительные и сорбционные процессы. Общими особенностями генезиса месторождений U являются континентальные условия торфонакопления, наличие интенсивной эрозии, расположение месторождений вблизи массивов кислых интрузивных пород или присутствие пирокластич. материала в перекрывающих осадочных породах, а также приуроченность месторождений к лигнитам, бурым углям или слабометаморфизованным каменным углям. Г. Бонвеч

64107. **Диффузия углеводородных газов через каменную соль. Антонов П. Л., Гладышева Г. А., Козлов В. П.,** Геол. нефти, 1958, № 2, 47—49

Определялась экспериментально скорость диффузии CH_4 и C_2H_6 через 4 образца каменной соли из разных районов. Максим. значение коэф. диффузии относится к трещиноватому образцу с наименьшей механич. прочностью, минимальное — для плотных разностей соли. Диффузия изучалась методом измерения кол-в углеводородных газов, проникающих из источника

через исследуемый слой за определенный период времени. Газовая емкость соли существенно отличалась для разных образцов. Коэф. диффузии для CH_4 в разных образцах колебался от $2{,}38 \cdot 10^{-7}$ до $2{,}8 \cdot 10^{-6}$ *см²/сек*, для C_2H_6 через трещиноватый образец $1{,}35 \cdot 10^{-6}$ *см²/сек*. Сделан расчет кол-ва продиффундировавших за 1 млн. лет CH_4 из чистометановой залежи и C_2H_6 из чистоэтановой. Для CH_4 получена величина $88{,}5 \cdot 10^6$ *м³/км²*, для C_2H_6 $175 \cdot 10^6$ *м³/км²*. Выполненные расчеты для трещиноватого образца показывают, что масштабы такой миграции могут быть весьма значительными. М. Элинсон

64108. Люминесцентно-битуминологическая характеристика нижнепалеозойских отложений. Галактионова Н. М., Саркисова В. М. В сб.: Нижнепалеозойск. отложения центр. обл. Русск. платформы. Л., Госиздат, 1957, 53—59

Кратко изложены результаты люминесцентно-битуминологич. исследования 540 образцов керна из 9 опорных скважин в центральных областях Русской платформы. На основании полученных данных представлена общая картина распределения битуминозных в-в, выявленных в разных стратиграфич. горизонтах и литологически различных породах нижнепалеозойского возраста. Приведены сведения о качественном составе и количественном содержании битуминозных в-в. Р. Хмельницкий

64109. Химико-битуминологическая характеристика. Гимепелевич Э. Д., Корчагина Ю. И. В сб.: Нижнепалеозойск. отложения центр. обл. Русск. платформы. Л., Госиздат, 1957, 60—67

Исследовано 100 образцов пород из всех стратиграфич. горизонтов ряда скважин в центральных областях Русской платформы. В образцах определялось содержание органич. C и N, состав органич. в-ва и битуминозных компонентов. На основании эксперим. и литературных данных сделан вывод, что породы нижнего палеозоя данного района бедны органич. в-вом (в среднем $< 0{,}5\%$), невелико также и содержание битуминозных в-в. Кол-во органич. в-ва и битума в породах повышается в направлении от севера скважин к югу и западу. Повышенное содержание $C_{орг}$ и наличие битума нефтяного типа в ляминаритовых слоях Мосоловской и Морсовской скважин свидетельствует о благоприятных условиях накопления и преобразования органич. в-ва. Битумы нижнепалеозойских отложений сильно окислены во всех стратиграфич. горизонтах. Р. Хмельницкий

64110. О зависимости между составом органического вещества и глинистыми минералами в нефтяных материнских породах Японии. Судзуки, Китадзаки, Ягисита (Suzuki Koichi, Kitazaki Umeka, Yagushita Hideharu), Сэкию гидзюцу кёкайси, J. Japan. Assoc. Petrol. Technologists, 1957, 22, № 6, 207—214 (японск.; рез. англ.)

Для выяснения возможности каталитич. влияния кислых силикатов на процесс образования нефти с помощью рентгеновского спектрометра и хроматографии исследовано 76 образцов глинистых фракций из материнских пород. Между каталитич. активностью минералов (определяемой по их составу) и составом органич. в-ва не найдено определенной зависимости. Исключение составляет лишь изменение величины отношения легкой фракции ко всему выделенному органич. в-ву. Сделан вывод, что в период образования нефти в данном районе глинистые минералы находились в неактивном состоянии. Генезис нефти и изменение ее состава в основном зависели от направления и степени разложения первичного органич. в-ва в условиях формирования залежи. Р. Хмельницкий

64111. О некоторых закономерностях распространения рассеянных битумов в олигоцен-миоценовых отложениях Северо-Восточного Кавказа. Шмайс И. И., Новости нефт. техн. Геология, 1958, № 1, 26—27

Кратко, без приведения аналитич. данных, описаны результаты исследования 4500 образцов из 46 разрезов третичных отложений. В изученных разрезах выделяются отдельные толщи пород, характеризующиеся довольно высокой битуминозностью. Такие породы тонкозернисты, содержат пирит и сидерит. Их отложение происходило в восстановительных условиях, благоприятных для захоронения исходного органич. материала и преобразования его в битум. В глинах содержатся главным образом смолисто-асфальтеновые тяжелые битумы, которые являются остаточными продуктами битумообразования. В песчаных пластах за пределами нефтяных залежей наблюдается очень низкое содержание только легких битумов, которые поступали туда в процессе миграции. Тонкие алевролитовые пропластки нижнего майкопа обладают высокой битуминозностью, так как они расположены среди мощных пачек глин и являются прекрасным вместилищем для битумов, выжимаемых из глин. Сделан вывод, что нижнемайкопские отложения могут быть оценены как сингенетично-нефтеносные свиты, в которых, однако, из-за отсутствие коллекторов и соответствующих структурных форм не было условий, необходимых для формирования залежей нефти. Типичными сингенетично-нефтеносными свитами, содержащими хорошие коллекторы и благоприятные структурные особенности, являются чокракские отложения. В чокракских песчаниках на Северном Кавказе образовались многочисленные залежи нефти. Р. Хмельницкий

64112. Основные черты геологической структуры и перспективы нефте-газоносности центральных областей Русской платформы. Нечитайло С. К., Суворов П. Г., Хохлов П. С., Тр. Всес. н.-и. геологоразвед. нефт. ин-т, 1958, вып. 10, 142—157

Приведены схемы районирования в отношении перспектив нефтегазоносности для нижнепалеозойских, девонских и каменноугольных отложений центральных областей Русской платформы. Отмечается, что отложения кембрия на всей территории бедны органич. в-вом ($n \cdot 10^{-3} - n \cdot 10^{-2}\%$ на битуминозные в-ва); битумы преимущественно кислые. Породы девона обеднены битуминозным в-вом кислого типа. Наиболее перспективными являются породы живетского яруса. Породы карбона не представляют интереса при поисках нефти и газа. В. Завьялов

64113. О газах грязевых вулканов южного Кобыстана. Зейналов М. М., Изв. высш. учебн. заведений. Нефть и газ, 1958, № 2, 7—11

Исследованы газовые струи ряда грязевых вулканов южного Кобыстана. Определялись дебит, т-ра, фракционный состав и уд. вес газа. Все газы состояли в основном из CH_4, небольшого кол-ва CO_2, в некоторых случаях присутствовали тяжелые углеводороды; наличие последних связывается с присутствием на глубине нефтяных залежей. Отсутствие тяжелых углеводородов объясняется их потерей при миграции нефтяных газов в верхние горизонты, где они образуют чисто газовые скопления. Уменьшение кол-ва CO_2 объясняется увеличением глубины залегания газового горизонта. На основании данных исследований и материалов поискового и разведочного бурения выделяются структуры, перспективные по газоносности. М. Элинсон

64114. Формы нахождения цинка в почвах. Уайт (The occurrence of zinc in soil. White M. L.), Econ. Geol., 1957, 52, № 6, 645—651 (англ.)

Описаны результаты изучения формы нахождения Zn в 14 образцах почв, отобранных в шт. Теннесси (США). Приведена методика изучения этих форм. Содержание Zn в почвах меняется от $1,5 \cdot 10^{-2}$ до 0,1%. Значительное его кол-во ассоциирует с окислами Fe 29—60%. В кристаллич. решетке глин его конц-ии не превышают 26—41% от общего содержания. 0,7—7,0% всего Zn присутствует в почвах в ионообменной форме. Остальное кол-во (10—40%) Zn присутствует в виде металлорганич. соединений и в виде примесей в отдельных мелких кристаллах, устойчивых к процессам выветривания минералов: магнетите, ильмените, цирконе и др. Г. Волков

64115. **Усовершенствование определения катионообменной емкости почв. Ваххаб, Ахмад** (Improvements in determining cationexchange capacity of soils. Wahhab A., Ahmad M.), Soil Sci., 1957, 83, № 6, 429—433 (англ.)

Описан усовершенствованный метод определения катионной емкости почв, основанный на 2-часовом нагревании при 70° испытуемых почв в р-ре ацетата аммония. Полученные результаты сходятся с данными анализа почв по стандартному методу. Проверка метода проводилась на двух пробах почв. Г. Волков

64116. **Определение усвояемой фосфорной кислоты в известковых почвах посредством лимоннокислого натрия и эволюция растворимых фосфатов. Раде** (Détermination de l'acide phosphorique assimilable dans les sols de craie par le réactif au citrate de soude et évolution des phosphates solubles. Radet E.), Ann. Inst. nat. rech. agron., 1957, **A 8**, № 4, 619—632 (франц.)

Известковые почвы обычно богаты P_2O_5 (0,2—0,5%), содержащимся частично в виде легко усваиваемого $CaHPO_4$ и частично в виде малорастворимых, не усваиваемых растениями фосфатов. Предлагается метод определения усвояемого фосфата ($CaHPO_4$) посредством двукратной экстракции р-ром цитрата Na (35 *г/л*). При этом $CaHPO_4$ растворяется полностью, в то время как аморфный $Ca_3(PO_4)_2$ начинает растворяться лишь после нескольких повторных экстракций, а кристаллич. апатитовый фосфат вообще не растворяется. Растворимые фосфаты в известковых почвах постепенно и необратимо переходят в нерастворимые кристаллич. формы. Сейчас же после внесения в почву растворимых фосфатных удобрений ~25% переходит в малорастворимый $Ca_3(PO_4)_2$. После 3 лет старения суперфосфата в известковой почве ~55% сохраняется в виде легко усвояемого $CaHPO_4$, ~30% переходит в аморфный $Ca_3(PO_4)_2$ и ~15% — в кристаллич. апатитовый фосфат. В. Красинцева

64117. **О рациональном способе изображения состава природных вод. Четвериков С. Д.**, Вестн. Моск. ун-та. Сер. биол., почвовед., геол., геогр., 1957, № 4, 133—145

Предлагается векторная форма изображения состава воды; хим. тип определяется по соотношению ионов Na к ионам Cl и HCO_3. М. Яншина

64118. **Современные методы полевого определения микроэлементов в природных водах при гидрохимических поисках. Попова Т. П.** С сб.: Геохим. поиски рудн. месторожд. в СССР. М., Госгеолтехиздат, 1957, 337—344

Краткий обзор хим. и спектральных методов определения следов элементов, пригодных для применения их при гидрохим. поисках. Колориметрич. методы, простые по технике выполнения и достаточно чувствительные, могут быть применены у водоисточника. Чувствительность отдельных методов составляет $1 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-6}$ *г/л* при объеме исследуемой пробы воды 10—100 *мл*. Спектральный и полярографич. методы требуют предварительного обогащения исследуемых проб одним из способов: выпаривание пробы воды, экстрагирование микроэлементов не смешивающимися с водой р-рителями, извлечение ионообменными смолами, соосаждение с коллектором. Спектральный метод дает возможность определения большого кол-ва элементов из одной пробы; чувствительность определения для различных элементов колеблется от $1 \cdot 10^{-2}$ до $3 \cdot 10^{-4}$% от веса сухого остатка. Чувствительность полярографич. метода составляет 0,5—2,0 *мкг/мл* подготовленной к анализу пробы. Т. Попова

64119. **Об условиях образования природных радиеносных вод. Щепотьева Е. С.**, Тр. Радиев. ин-та, АН СССР, 1957, **6**, 41—54

Экспериментальные исследования позволили установить зависимость радиохим. состава воды не только от радиоактивности породы и хим. состава воды, определяющего адсорбцию на породе, но также от внутренней структуры породы, определяющей диффузию в глубину, от времени соприкосновения породы с водой и от длины пути воды. Изученные зависимости изображены математич. ур-ниями. Конц-ия Ra и его изотопов в воде тем больше: а) чем больше содержание их в породах; б) чем меньше адсорбция на породах, зависящая от хим. состава воды; в) чем меньше развита сеть внутренних капилляров в породе. Зависимость конц-ии от макроскопич. структуры породы экспериментально не выяснена. Конц-ия изотопов в отдельных случаях может зависеть и не зависеть от константы распада. Длинные пути воды по породе, из которой идет выщелачивание, благоприятны для появления вод с большими конц-иями Ra и его изотопов. Т. Попова

64120. **Концентрирование и определение микроэлементов в природных водах. Алесковский В. Б., Либина Р. И., Миллер А. Д.** В сб.: Геохим. поиски рудн. месторожд. в СССР. М., Госгеолтехиздат, 1957, 344—351

Краткое сообщение о приборах и методах концентрирования микроэлементов из природных вод непосредственно у водоисточника, разрабатываемых Ленинградским технологическим институтом и частично примененных в практике геохим. исследований. В 1954 г. разработан и применен в полевых работах вариант ионообменного метода извлечения Cu, Zn, Pb, Ag, Ni с применением специально подготовленной фракции катионита; сконструирован прибор «концентратор ЛТИ», позволяющий быстро проводить эту операцию. Для концентрирования Co, V, W, Mo использовано соосаждение с $CaCO_3$ с дальнейшим колориметрич. определением. Разработаны оптимальные условия применения метода. Указана возможность использования сульфидов Cd и Bi для соосаждения Cu, Zn, Pb, Ni, Co, Hg, Ag, W, V, Mo. Согласно предварительным исследованиям, наилучшим методом определения этих элементов в концентратах является спектральный. Проведены исследования по экстрагированию микрокомпонентов из большого объема воды с помощью CCl_4 в виде диэтилдитиокарбаматов. Т. Попова

64121. **Органический фосфор в Тихом океане у восточного берега Северного Хонсю (главный остров Японии). II. Такэда** (Takeda Jtsuro), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 4, 491—494 (японск.)

Сообщение I см. РЖХим, 1957, 26579.

64122. **Состояние йода в морской воде. Шоу, Купер** (State of iodine in sea water. Shaw T. I., Cooper L. H. N.), Nature, 1957, **180**, № 4579, 250 (англ.)

Высказан ряд соображений в пользу того, что окисленная форма йода представляет собой HOJ. 1. Термодинамич. расчет показывает, что отношение

HOJ : J⁻, находящихся в равновесии с атмосферным O_2, H_2O и ионами H^+ при pH морской воды, близко к единице. 2. Расчет соответствующих свободных энергий показывает, что содержание йода в атмосфере над морем близко к вычисленной его величине при условии, что воздух находится в равновесии с морской водой, содержащей HOJ и J^- в равных кол-вах. 3. В равновесиях между HOJ, J^- и J_2 при понижении т-ры кол-во выделяющихся летучих молекул J_2 должно увеличиваться, и действительно отношение общей J : Cl в воде теплых морей несколько повышено.

В. Красинцева

64123. Распад органических остатков на литорали Баренцева моря. Никитина Н. С., Тр. Мурманской биол. ст., 1958, 4, 18—40

Результаты наблюдений за распадом органич. остатков в естественных условиях литорали Баренцева моря. Образцы различных организмов: фукусов, мидий и ламинарий — закладывались в ящиках на различных горизонтах литорали Баренцева моря. Процесс распада органич. в-ва отличается большой интенсивностью: при месячном сроке наблюдений разложилось > 80% для мидий и ламинарий и ~ 40% для фукуса. В первые дни после отмирания организмов процесс в основном идет за счет экстракции водорастворимых в-в, а затем за счет бактериальных процессов. Максим. интенсивность процесса наблюдается в осенние и летние месяцы, особенно в октябре, минимальная — в зимнее время. Интенсивность разложения повышается на участках, богато населенных животными и растительными организмами, и зависит от активности и колич. состава бактериальной флоры. В песчаных грунтах скорость разложения больше, чем в глинистых.

Т. Попова

64124. К вопросу о взаимосвязи фосфора, ванадия и органического вещества в отложениях Черного моря. Остроумов Э. А., Волков И. И., Геохимия, 1957, № 6, 518—528 (рез. англ.)

В таблицах приведены многочисленные анализы проб, взятых на различных глубинах на 12 станциях не только в поверхностных слоях, но и по вертикали осадков в сухих и влажных пробах, в последних предварительно определялась влага. Определяли следующими методами: V — колориметрически по окраске фосфорно-ванадиево-вольфрамового комплекса после сплавления навески с Na_2CO_3, P — объемным путем в виде фосфорно-молибденового аммония после разложения навески плавиковой и азотной к-тами и доплавлением нерастворимого остатка с Na_2CO_3, C органич. в-ва — по методу Кнопа. Содержание (в % на сухой материал) колеблется в пределах для P_2O_5 0,07—0,33, для V_2O_5 0,000—0,045, для C органич. в-ва 0,23—17,36. P и V в основном связаны с минер. частью осадка (вследствие сорбции их гелями Fe и колл. терригенной известью). В ряде случаев наблюдается взаимосвязь в содержании P, V и органич. в-ва, для P — в мелководных осадках и в верхних горизонтах глубоководных отложений, куда P попадает с остатками отмерших организмов. При разрушении органич. в-ва P переходит в состав минер. части осадка. Более частая взаимосвязь V с органич. в-вом в глубоководных осадках объясняется тем, что при распаде органич. в-ва при процессах битумизации V переходит из минер. части осадка в органич. производные и концентрируется в слоях, обогащенных органич. в-вом. Содержание P и V и органич. в-ва в длинных колонках осадка (8—10 *м*) ниже 300 *см* довольно постоянно.

Л. Матвеева

64125. Распределение бора в морских глинистых отложениях в различных по величине зерен фракциях. Ландергрен (On the distribution of boron on different size classes in marine clay sediments. Landergren Sture), Geol. fören. i Stockholm förhandl, 1958, 80, № 1, 104—107 (англ.)

Произведено изучение распределения B в колонке глинистых отложений, отобранных Шведской глубоководной экспедицией 1947—1948 гг. в Атлантическом океане. Для изучения отобрано 14 образцов по высоте колонки от 7 до 173 *см*. Для исследования взято 7 фракций: 0,006; 0,006—0,015; 0,015—0,030 и т. д. до 0,250—0,490 *мм*. Во всех образцах, отобранных между 10 и 100 *см* по высоте колонки, наблюдалось регулярное повышение содержания B с понижением величины зерна: до 90% общего кол-ва B приходится на фракции 0,006 и 0,006—0,015 *мм*. Автор высказывает предположение, что морские отложения обогащаются B вследствие адсорбции его из морской воды; однако, эксперим. данных для выяснения зависимости между соленостью воды и содержанием B в осадках и для построения изотермы адсорбции еще недостаточно.

Т. Попова

64126. О характере гумусовых веществ воды озер Эстонской ССР. Симм Х. А. (Eesti NSV järvede vee huumusainete iseloomust. Simm H.), Loodusuurijate seltsi aastaraamat Eesti NSV Teaduste Akad. juures, Ежегодник О-ва естествоиспыт. при АН ЭстССР, 1955, 48, 248—259 (эст.; рез. русск.)

За период 1951—1953 гг. в Эстонской ССР произведен гидрохим. анализ воды в 84 озерах площадью > 20 *га*. Для ²/₃ обследованных озер характерно низкое до среднего содержание органич. в-в и средняя до повышенной минерализация; в остальных озерах под влиянием заболоченных земель и сильно кислых почв вода богата гумусовыми в-вами. В воде озер, окруженных низинными болотами и заболоченными лесами, содержание минер. в-в более высокое за счет извести. В некоторых озерах на верховых болотах (напр., в оз. Кирикумяэ) наблюдается низкая окисляемость воды; в них, сравнительно с озерами с высокой окисляемостью воды (напр., с оз. Парика), среди гумусовых в-в, больше истинно растворенных и меньше фульвокислот; в содержании гуминовых к-т существенных различий не имеется.

В. Коншин

64127. Концентрация тяжелых металлов в потоках северной Анголы. Аткинсон (Heavy metal concentration in streams in north Angola. Atkinson D. J.), Econ. Geol., 1957, 52, № 6, 652—667 (англ.)

Для выяснения характера сезонных изменений содержания тяжелых металлов в водах поверхностных потоков, дренирующих районы рудных месторождений, в районе северной Анголы проведены в течение 5 месяцев 1955 г. режимные наблюдения. Обследовано 47 пунктов, расположенных по реке Бембе и ее притокам выше и ниже зоны минерализации, образованной давно известным, но мало разрушенным медным месторождением. Определения суммы тяжелых металлов (ТМ) производились с помощью дитизона. Выяснена зависимость содержания ТМ в водах от характера выпадающих атмосферных осадков. В сухое время года конц-ии ТМ малы (~10 *мг/л*) и постоянны независимо от положения пункта наблюдения. После первых дождей содержания ТМ близ зоны минерализации значительно возрастают и в период длительных дождей снова выравниваются. Следовательно, зона минерализации может быть обнаружена по содержанию ТМ в поверхностных потоках лишь в начальный период дождей (одна или две недели).

Т. Попова

64128. Гидрохимическая характеристика. Карасев М. С. В сб.: Нижнепалеозойск. отложения центр. обл. Русск. платформы. Л., Госиздат, 1957, 75—83

Рассматривается солевой состав глубоких подземных вод (приведена таблица аналитич. данных в *мг-экв/л*)

с точки зрения его оценки как показателя нефтеносности отложений.
М. Яншина

64129. **Природная зональность — основа подразделений подземных вод. Толстой М. П.,** Изв. Тимирязевск. с.-х. акад., 1958, № 1, 201—216 (рез. англ.)

Обзор классификаций подземных вод; предложена новая классификация (по условиям залегания).
М. Яншина

64130. **Источники в Альта-Валле дель-Секкья (Апеннины). Оливари** (Le sorgenti dell'Alta Valle del Secchia. Olivari Luigi), Ann. chimica, 1957, 47, № 12, 1359—1373 (итал.)

Исследовали 6 основных источников, образующих реку Секкья. Нерастворимый остаток при 180° составляет от 0,04100 до 0,05620; pH 7,5—8,3; т-ра воды 5,8—10°. Хим. анализ (*мг/л*): Na^{+} 1,57—3,26; K^{+} 0,52—1,45; Ca^{2+} 7,00—3,10; Mg^{2+} 0,10—0,52; Cl^{-} 1,78—2,30; F^{-} 0,22—0,47; HCO_3^{-} 27,55—46,00; SO_4^{2-} 2,59—5,92; Si 3,50—4,90; свободной CO_2 (*см*^{3}) 1,20—4,4; N_2 и газы 6,00—21,3. NH_3, нитриты и нитраты отсутствуют.
Н. Халатова

64131. **Измерения радиоактивности минеральных вод в РНР. VII. Радиоактивность вод и грязей из соленых озер и минеральных источников курорта Соваты и Праида (Трансильвания). Сабо, Шоо** (Măsurători de radioactivitate a apelor minerale din R. P. R. VII. Radioactivitatea apelor şi a nămolurilor din lacurile sărate şi din izvoarele minerale de la băile Sovata şi Praid. Szabó Árpád, Soó Attila), Studii şi cercetări chim. Acad. RPR Fil. Cluj, 1957, 8, № 1-2, 135—142 (рум.; рез. русск., франц., венг.)

Радиоактивность вод соленых озер Соваты так мала, что не определяется. Исключением является вода озера Негру (единственное озеро без притока), содержащая Rn 0,96 ед. махе и Ra $9{,}65 \cdot 10^{-12}$ *г/л*. Происхождение этой радиоактивности объясняется содержанием Ra в грязи минер. и органич. происхождения, осажденной на дне озера. Среди минер. источников Соваты те, которые берут свое начало из отложений средиземноморского происхождения, не являются радиоактивными. Источники, берущие начало из амфибоіло-андезитовых брекчий, содержат Rn ~0,8—1,4 ед. махе с содержанием Ra в пределах чувствительности анализа. Питьевая вода курорта (вода из водопроводной сети) имеет слабую радиоактивность: Rn 0,19 ед. махе без Ra. Эта радиоактивность объясняется наличием Ra в местном кварцевом песке, употребляемом при фильтрации речной воды ($0{,}21 \cdot 10^{-12}$ *г* Ra на 1 *г* песка). Грязи со дна озер содержат $(0{,}3—0{,}4) \cdot 10^{-12}$ *г* Ra на 1 *г* сухой грязи при 100°. Серная вода горячего фонтана в Праиде обладает значительной радиоактивностью (Rn 3,2 ед. махе и $31{,}5 \cdot 10^{-12}$ *г/л* Ra). Эту воду можно считать радиоактивной и с терапевтич. точки зрения. Часть V см. РЖХим, 1958, 24666.
Резюме авторов

64132. **Основы учения о процессах формирования подземных вод. Овчинников А. М.,** Изв. высш. учебн. заведений. Геол. и разведка, 1958, № 1, 61—70

Обзор учений о подземных водах. Предложена новая классификация (основные типы воды — инфильтрационные, седиментационные, возрожденные).
М. Яншина

64133. **Введение к гидрогеохимическому изучению вод в Трентино. Де-Франческо** (Introduzione allo studio idrogeologico-chimico delle acque del Trentino. De Francesco Franco), Rend. Soc. mineral. ital., 1957, 13, 187—205 (итал.)

Гидрогеохимическое изучение района устанавливает связь между составом воды и геологич. обстановкой источников. Приведены данные по 45 анализам вод. Критерием для сравнения вод выбран солевой состав, выраженный не в конц-ии, а в процентах сухого остатка. Для классификации изохим. вод в группы воды с одинаковым отношением между конц-иями Ca^{2+} и Mg^{2+} располагают в порядке увеличения сухого остатка. К одной и той же группе относят воды, содержащие одинаковый процент иона SO_4^{2-}. Учитывают также увеличение pH, уменьшение процента свободной CO_2 и постоянство процента иона HCO_3^{-} по отношению к общему кол-ву сухого остатка. В исследованной местности установлено 5 групп вод, отражающих происхождение из различных зон — морен, песчаников, известняков различных периодов. Все группы представляют собой магнезиальную воду, содержащую Fe^{2+} (1 *мг/л*). Некоторые группы содержат щел. металлы (9,5 *мг/л* Na^{+}) и обнаруживают происхождение из морен, соприкасающихся с кварцевыми порфирами (4,4 *мг/л* Na и 5 *мг/л* K).
Н. Халатова

64134. **К вопросу о геохимии минеральных вод термальных источников Таджикистана. (Редкие элементы в термальных водах Таджикистана). Юсупова С.,** Докл. АН ТаджССР, 1957, вып. 21, 19—25

Приведены данные изучения 4 районов расположения термальных источников в окрестностях Гиссарского хребта. Наличие редких элементов в водах определялось спектральным анализом. 1. Ходжа-Оби-Гарм, в 50 *км* к северу от Сталинабада; выходы источников приурочены к зоне разлома в гранитных породах. Т-ра 60—84°; дебит 0,07—0,56; pH 8,1—8,8; сухой остаток (*мг/л*) 0,388—0,407; хим. анализ источника № 12 (*мг/л*): NH_4 0,2; $Na^{+} + K^{+}$ 112,8, Mg^{2+} 0,2, Ca^{2+} 0,3, Fe^{2+} 0,3, HCO_3^{-} 12,4, SO_4^{2-} 57,1, Cl^{-} 47,6, CO_3^{2-} 13,4, SiO_2 124,8, CO_2 8,1, H_2S 1,85; характерно повышенное кол-во K и Li, связанное с выщелачиванием щел. изверженных пород, а также присутствие In, Ga и Ge. 2. Оби-Гарм, в 100 *км* к С.-В. от Сталинабада. Отмечено до 30 выходов воды со свободным H_2S; т-ра 36—44°; *Q* 0,1—1,1; pH 7,5—7,7; сухой остаток 0,611—0,858, Na + K 126,4, Mg 0,4, Ca 69,1, HCO_3 92,2, SO_4^{2-} 244,5, Cl 84,0, SiO_2 25,4, CO_2 2,0; отмечено наличие Ba, In, La. 3. Курорт Шаамбары, в 28 *км* от Сталинабада; воды приурочены к осадочным толщам палеогена. Отмечена повышенная радиоактивность 17,0—19,8 *эман/л*. Т-ра 26,6—43,0; pH 7,8—8,4; сухой остаток 3600—16 460; хим. анализ скв. № 1 (*мг/л*): Na + K 1162,4, Mg 11,7, Ca 62,1, Fe^{3+} 0,5, HCO_3 177,6, SO_4 1899,8, Cl 431,4, CO_3 13,4, CO_2 2,64, H_2S 1,4, J 0,4, Br 1,0, SiO_2 18,8; нафтеновая к-та 0,20 *мг/л*; обнаружены Sr, Ba, Mo, La, V; тип воды сульфатно-хлоридный. 4. Кзыл-Тумшукский источник, в 135 *км* к югу от Сталинабада, приурочен к известнякам бухарского яруса палеогена; вода загрязнена нефтью; т-ра при выходе из скв. 37—48°; в водах также обнаружены Sr, Ba, Mo, La, V. Отмечено, что в водах источника Гарм-Чашма в Западном Памире найдены Ta, Ni, In, Ge, присутствие которых связано с обнаруженными в окружающих породах ниобатами и танталатами.
Л. Флерова

64135 Д. **Исследование равновесий несмешивающихся жидкостей во фтор-силикатных расплавах. Ершова З. П.** Автореф. дисс. канд. геол.-минералог. н., Ин-т геол. рудн. месторожд., петрогр., минералогии и геохимии АН СССР, М., 1958

64136 Д. **Роль процессов ассимиляции в формировании интрузивных комплексов Калканата (Северо-Западный Карамазар). Борисов О. М.** Автореф. дисс. канд. геол.-минералог. н., Ин-т геол. АН УзССР, Ташкент, 1958

64137 Д. **Особенности минералогии и геохимии цинка в зоне гипергенеза Лениногорского и Золотушинского рудных полей на Алтае. Розыбакиева**

Н. А. Автореф. дисс. канд. геол.-минералог. н., Ин-т геол. наук КазССР, Алма-Ата, 1958

64138 Д. **Газопроявления центральной части Восточно-Сибирской платформы. Флоренский К. П.** Автореф. дисс. канд. геол.-минералог. н., Ин-т геохимии и аналит. химии АН СССР, М., 1958

64139 Д. **Лимнологическое изучение химии донных осадков озер южного Онтарио, Канада. Клерекопер** (Une étude limnologique de la chimie des sédiments de fond des lacs de l'Ontario méridional, Canada. Kleerekoper Herman. Thèse. doct. sci. natur c. sci. Univ. Paris, 1957, 205., ill.) (франц.)

См. также: Состав и св-ва руд, пород, природных вод, воздуха и нефти 64245, 64842, 64843, 64883, 64884, 65577, 65578. Синтез минералов 64043

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редактор *А. И. Бусев*

64140. **Современные успехи аналитической химии. I. Сэкигути Кэйдзи**, Яккёку, Yakkyoku, Pract. Pharmacy, 1958, 9, № 2, 161—166 (японск.)

64141. **Симпозиум по теории и применению комплексов в аналитической химии, Москва, 28—30 ноября 1957 г. Поздняков А. А.**, Ж. аналит. химии, 1958, 13, № 2, 261—262

64142. **Об обменных реакциях осаждения. Эрдеи, Баньяи** (Über Fällungsaustauschreaktionen. Erdey L., Banyai Eva), Z. analyt. Chem., 1958, **161**, № 1, 16—28 (нем.)

Р-ции типа $BM\downarrow + N^{\bullet} \rightleftarrows BN\downarrow + M^{\bullet}$, где $N^{\bullet}$ и $M^{\bullet}$—ионы любой зарядности, а BM и BN — малорастворимые или недиссоциированные соединения, названы обменными р-циями осаждения; в-во BM названо обменником. Для определения пригодности данной р-ции для аналитич. применения служит так называемый коэф. превращения $\eta = Y\,[M^{\bullet}]_v / Z\,[N^{\bullet}]_k$, где $Y\,[M^{\bullet}]_v$ — конечная конц-ия иона, освобождающегося из обменника, $Z\,[N^{\bullet}]_k$ — начальная конц-ия определяемого иона. Дается анализ зависимости η от конц-ии р-ров и растворимости, иллюстрированный на примерах р-ций образования осадка AgCl при воздействии Cl^- на Ag_2CrO_4, $Ag_2C_2O_4$ и $AgJO_3$, осадка Hg_2Cl_2 при воздействии на $Hg(JO_3)_2$ и $Hg_2C_2O_4$, а также осадка $BaSO_4$ при действии SO_4^{2-} на $BaCrO_4$, BaC_2O_4 и $Ba(JO_3)_2$ и осадков Ag_2S и PbS при действии S^{2-} на $Ag_2C_2O_4$ и на PbC_2O_4. В. Анохин

64143. **Приготовление стандартных соединений. Юнг, Беге** (Preparacion de sustancias patron. Jung Walter, Beguet Adolfo J. L.), An. Direcc. nac. quím., 1956, 9, № 18, 55—58 (исп.)

Описано подробное приготовление As_2O_3 (I), Na_2CO_3 (II) и $AgNO_3$ (III), отвечающих требованиям, предъявленным к стандартным соединениям. Чистый I перекристаллизовывают дважды из 6 н. HCl, затем растворяют в насыщ. р-ре II (ч. д. а.), осаждают 8 н. H_2SO_4, фильтруют, высушивают при 90—100° и после прибавления 0,5%-ного NH_4NO_3 сублимируют в вакууме. Для изготовления стандартного II перекристаллизовывают наиболее чистый $NaHCO_3$ из воды при 80°, полученную соль $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$ высушивают сначала при 100°, а затем прокаливают при 270—300° в течение 90 мин. в Pt-чашках. Стандартный III получают из металлич. Ag, который растворяют в разб. HNO_3 (1 : 1). Кристаллы III, выпавшие после прибавления 70%-ной HNO_3, отфильтровывают, перекристаллизовывают трижды из HNO_3 (1 : 100), высушивают при 110—115° и прокаливают при 220—230°. Н. Туркевич

64144. **Метод определения устойчивости водных растворов тетрафенилборнатрия. Купер** (Test for stability of aqueous sodium tetraphenylboron solutions. Cooper Stancil S.), Chemist-Analyst, 1957, 46, № 3, 62—64 (англ.)

Метод определения устойчивости основан на сравнении отношения оптич. плотностей (ОП) устойчивого р-ра, измеренных при различных длинах волн, к соответствующему отношению ОП для испытуемого р-ра. Сначала определяют ОП устойчивого 0,0004 *M* р-ра $NaB(C_2H_5)_4$ с pH 8—9 при 250, 270 и 262,5 *мμ*, а затем вычисляют отношения ОП при первых двух длинах волн к ОП при последней. Те же измерения и вычисления выполняют для анализируемого р-ра после его разбавления до достижения желаемой ОП (от 0,1 до 0,9) и доведения pH до 8—9 добавлением NaOH. Различие отношений ОП для устойчивого и испытуемого р-ров указывает на происходящие в последнем изменения. Для большей наглядности можно измерить ОП при нескольких различных длинах волн (240, 250, 255, 262,5, 265 и 270 *мμ*), найти величину отношения каждого результата к ОП при 262,5 *мμ* и построить график зависимости отношений ОП от длины волны, при которой производилось измерение. Отклонение эксперим. точек от полученной кривой свидетельствует о неустойчивости исследуемого р-ра. Н. Полянский

64145. **Аналитические исследования флавонов. Сообщение VI. О взаимодействии между флавонглюкозидами и флавонами. Ней** (Über die Unterscheidung zwischen Flavonglucosiden und Flavonen. VI. Mitt. Analytische Untersuchungen auf dem Flavon-Gebiet. Neu Richard), Z. analyt. Chem., 1956, **153**, № 2, 95—104 (нем.)

Качественно изучено взаимодействие 23 оксифлавонов и некоторых их глюкозидов с ацетатами Cd и Cu. Описана методика получения комплекса Cd с 3,5,7,3',4'-пентаоксифлавоном (кверцетином). На основании анализа полученного соединения установлено, что состав комплекса отвечает ф-ле $C_{15}H_9O_7Cd(OOCCH_3) \cdot H_2O$. Сообщение V см. РЖХим, 1955, 40490. В. Зеленцов

64146. **Кулонометрия и кулон в качестве универсального эталонного вещества для установки титра. Тутунджич** (Coulometrie und das Coulomb als universelle Urtitersubstanz. Tutundžič P. S.), Analyt. chim. acta, 1958, 18, № 1—2, 60—67. Discuss., 67—68 (нем., рез. англ.)

Изложены теоретич. основы кулонометрии и описаны новые косвенные кулонометрич. методы: йодометрии, перманганатометрии и осаждения (при определении анионов, осаждаемых катионами анодно растворимых металлов; так называемая металлометрия). Обсуждаются, кроме того, возможности применения кулонометрич. метода к определению и препаративному разделению различных изомеров, к исследованиям хим. кинетики и к приготовлению буферных р-ров. Указано на дальнейшие перспективы развития упомянутых методов. На основе полученных результатов предлагается принять величину заряда электрона или кулон в качестве эталона для универсального применения в аналитич. химии при установке титров вместо целого ряда стандартных в-в, применяемых для установки титров в настоящее время. В. Анохин

64147. Вытеснительный анализ на ионитах. Случай разделения двух ионов. Курсье, Юр (Developpement par deplacement sur echangeurs d'ions. Cas de la separation de deux ions. Coursier J., Hure J.), Analyt chim. acta, 1958, **18**, № 4, 272—281 (франц., рез. англ.)

Излагается упрощенная теория вытеснительной ионообменной хроматографии. Показано, что миним. длина пробега L головного фронта зоны 1-го компонента, достаточная для полного его отделения от зоны 2-го, определяется отношением: $L = l_0K_2/(K_2 - K_1) = l_0K/(K-1)$, где l_0 — суммарная длина обеих зон, K_1 и K_2 — константы обмена каждого разделяемого иона с 3-м, $K = K_2/K_1$. Таким образом, L определяется только величинами констант равновесия и не зависит от соотношения кол-в компонентов. Теоретич. выводы подтверждены экспериментально на примере разделения смеси катионов Na^+ и K^+ путем вытеснения катионом Ca^{2+} на колонке катионита дауэкс-50.

В. Анохин

64148. Хроматографический анализ газов. Новый быстрый способ анализа газов. Шукнехт (Die chromatographische Gasanalyse. Ein neuzeitliches Schnellverfahren zur Gasanalyse. Schuhknecht Wolfgang), Arch. Eisenhüttenwesen, 1958, **29**, № 2, 101—105. Diskuss., 105—106 (нем.)

Подробно описаны основные методы хроматографич. анализа. Приведены схемы и чертежи установок для хроматографич. анализа газов. На ряде примеров продемонстрированы способы расшифровки хроматограмм, оценены качеств. и колич. составы изученных реакционных смесей.

Ю. Б.

64149. Общий метод проведения инфракрасного дифференциального анализа многокомпонентных смесей. Перри, Бейн (General procedure for setting up infrared differential analyses of multicomponent mixtures. Perry John A., Bain George H.), Analyt. Chem. 1957, 29, № 8, 1123—1127 (англ.)

Достигнуто значительное увеличение точности дифференциального ИФ-анализа многокомпонентных смесей (МКС) органич. в-в с помощью съемных проволочных сеток (ПС), являющихся весьма удобными сравнительными стандартами поглощения ИФ-излучения, по отношению к которым калибруются компоненты анализируемых образцов. Изучение метода производилось по синтетич. газовой смеси, состоявшей из C_4-углеводородов: изобутана, изобутена, 1-бутена, *н*-бутана, *транс*-2-бутена и *цис*-2-бутена, с помощью однолучевого спектрофотометра Перкина — Эльмера, модель 112, причем ПС, величиной 16 меш монтировались во внутренней полости держателя затвора с целью защиты их от повреждений и пыли, что необходимо для сохранения постоянства величины их поглощения во времени. При необходимости перекрывать большую область величин поглощения пользуются комбинацией из нескольких ПС. Метод заключается в определении эксперим. условий (ЭУ), измерении поглощения чистых компонентов МКС, измерении поглощения образца МКС при установленных ЭУ и, наконец, вычислении результатов. В число ЭУ входят: подбор аналитич. длин волн, интенсивности сигнала, величины поглощения, ширины щели, числа ПС, величины давления газообразных компонентов и толщины поглотительных ячеек. Вычисление результатов требует, как и в обычном методе дифференциального ИФ-анализа, составления матрицы из величин уд. поглощений МКС a, обращения полученных матричных элементов и, наконец, построения вспомогательных кривых, допускающих исключение из результатов нелинейных ошибок. Вычисление величины a производят по ф-ле: $a = A_0/(c_0b_0/c_{sp}b_{sp})$, где $A_0 = A_1 - A_2$ — поглощение, найденное как разность между поглощением МКС без ПС на пути лучей (A_1) и поглощением ПС, подобранных для каждого данного компонента, без МКС на пути лучей (A_2) при давлениях или конц-иях c_0 и толщинах ячеек b_0, отнесенных к давлениям или конц-иям c_{sp} и толщинам ячеек b_{sp}, определенным при установлении ЭУ по чистым компонентам. Абс. погрешность получаемых по данному методу результатов составляет 0,05—0,10%, что в ~5 раз меньше погрешности, достигаемой в обычном методе дифференциального ИФ-анализа. Метод, однако, применим только к ИКС установленного состава с конц-иями компонентов, лежащими в установленных при определении ЭУ пределах.

А. Горюнов

64150. Обзор пламенного анализа и сходных с ним методов испытания минералов. Хоскинг (Flame and allied tests for minerals in review. Hosking K. F. G.), Mining Mag., 1958, 98, № 4, 201—206 (англ.)

Дан обзор описанных в литературе методов идентификации геологич. образцов с применением пламени: анализ с паяльной трубкой, спец. пламенные методики для определения Pb, Au, Bi, As, Mn, качеств. анализы, основанные на окрашивании пламени угольной дуги, анализ легколетучих элементов по цвету сублимирующихся металлов, окислов и галогенидов этих элементов с последующим микрохим. определением. Библ. 18 назв.

Б. Львов

64151. Скользящая искра в вакууме как источник света для эмиссионного спектрального анализа. Роман, Баллоффе, Водар (L'étincelleglissante dans le vide comme source pour l'analyse spectrochimique d'émission. Romand Jasques, Balloffet Germaine, Vodar Boris), Proc. Colloquium Spectroscopicum Internat. VI, London, Pergamon Press, 1957, 268—273. Discuss., 273—274 (франц., рез. англ.)

Описаны особенности скользящей искры: 1) возможность получения спектров многократно ионизованных атомов, 2) доступность исследования спектров в далекой УФ-области в связи с получением разряда в вакууме, 3) простота получения скользящей искры по сравнению с конденсированной искрой в вакууме по Милликену, что позволяет использовать его для анализа. Рекомендуют искру питать от конденсатора 0,75 *мкф*, заряжаемого до напряжения 25 *кв*; кроме аналитич. промежутка разрядный контур содержит вращающийся прерыватель (в воздухе) и катушку индуктивности 14 *мкгн*. Исследуемые металлич. электроды устанавливают на расстоянии 3 ± 0,1 *мм* вплотную к разделяющему их отрезку трубки из Al_2O_3, на внутренней поверхности которой возникает скользящая искра. Для выхода излучения и паров по оси трубки сделан вырез, обращенный к щели спектрографа и параллельный ей. Электроды в штативе располагают в вакуумной камере при давл. 10^{-4} *мм* рт. ст. на расстоянии 35 *мм* от щели спектрографа. Применяют спектрограф прямого падения с вогнутой дифракционной решеткой, дающий линейную дисперсию 18 А/*мм* в первом порядке. Спектры в области 1000—2000 А фотографируют на пластинках, сенсибилизированных салициловой к-той, с экспозицией 10—100 искр. Для получения спектров порошков берут полые Al-электроды, в которые набивают растертую в пудру пробу. Для определения S, P и C рекомендуют линии: SIV 933,38; 944,51 А PIV 950,67; 1118,58 А; CIII 977,02; 1176,0 А. Чувствительность определения указанных элементов в металлах $5 \cdot 10^{-3}$%, воспроизводимость ±20%. В порошках чувствительность $5 \cdot 10^{-5}$%, но удовлетворительная воспроизводимость достигается только при 10^{-2}%. Для других элементов в порошках получена чувствительность: SeVI 844,15 А 10^{-2}%; ClVII 800,7 А 0,1%; NV 1238,8 А 10^{-3}%. Считая, что последние линии элементов возникают при

электронных переходах между *s*- и *p*-состояниями и учитывая сходство спектров изоэлектронных атомов и ионов, предложено распространить понятие «последних линий» на линии многократно ионизованных атомов. Приведены наиболее чувствительные линии ионов, хорошо возбуждаемые скользящей искрой: CIV 1548,19; NV 1238,8; OVI 1031,91; SiIV 1393,73; PV 1117,98; SVI 933,38 ClVII 800,70; GeIV 1188,99; AsV 987,69; SeVI 844,15 А. См. также РЖХим, 1956, 10192; 26067; 36122; 1957, 18108; 57877. Библ. 18 назв.

Н. Свентицкий

64152. **Флуоресцентный рентгеновский анализ. Ваккер** (L'analyse par fluorescence de rayons. X. Wakker Charles-H.), Inds atom., 1958, 2, № 3—4, 77—81 (франц.)

Кратко рассмотрены физ. основы рентгеновского спектрального анализа, устройство спектрометра, преимущества рентгеновского флуоресцентного спектрального анализа перед другими методами анализа.

Л. Смирнов

64153. **Потенциометрическое титрование. Рейли** (Potentiometric titrations. Reilley Charles N.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 4, 765—778 (англ.)

Обзор. Библ. 217 назв. А. Бусев

64154. **Потенциометрический анализ. Пику** (Analyse potentiométrique. Picoux), Bull. Union physiciens, 1958, 52, № 439, 338—343 (франц.)

Основы метода. А. Бусев

64155. **Анодная растворяющая вольтамперометрия с ртутными электродами — методы растворения при постоянном потенциале и силе тока. Мамантов, Папов, Делаэ** (Anodic stripping voltammetry with mercury electrode potential-step and current-step methods. Mamantov Gleb, Paroff Paolo, Delahay Paul), Analyt. chim. acta, 1958, 18, № 1-2, 81. Discuss., 81—82 (англ.)

См. РЖХим, 1958, 13912

64156. **Полярографическое определение микроколичеств веществ с применением вращающегося капельного ртутного электрода. Танака Нобуюки, Мураяма Садасукэ**, Кэмикару эндзинияринту, Chem. Engng, 1958, 3, № 1, 1007—1012 (японск.)

64157. **Электрофорез галогенидных комплексов Hg(2+), Bi(3+), Cd(2+), Pb(2+) и Cu(2+). III. Хлоро-, бромо- и йодокомплексы в KCl, HCl, KBr, HBr и в KJ. Пучар** (Elektrophrese der Halogenokomplexe von Hg(II), Bi(III), Cd(II), Pb(II) und Cu(II). III. Chloro-, Bromo- und Jodokomplexe in KCl, HCl, KBr, HBr und KJ Pučar Zvonimir), Analyt. chim. acta, 1958, 18, № 4, 290—294 (нем., рез. англ.)

Определены подвижности комплексов, указанных в заголовке, при электрофорезе сильным током по методу, описанному ранее (РЖХим, 1958, 39321). Полученные данные, нанесенные на график в функции от логарифма конц-ии, ложатся на прямые с характерными для каждой системы наклонами, точками излома и параллелизмом. Склонность к комплексообразованию возрастает в ряду: хлориды — бромиды — йодиды, а в среде хлоридов и бромидов — в последовательности: Cu — Pb — Cd — Bi — Hg; в среде йодидов — в последовательности: (Pb + Cd) — Hg — Cu. Приведены примеры электрофоретич. разделения смесей Hg, Bi, Cd, Pb и Cu в среде с различными конц-иями KCl, KBr и HBr; наилучшие результаты достигнуты в среде 0,5 н. р-ра KBr и 5 н. HBr. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 39321.

В. Анохин

64158. **Принципы количественного анализа методом изотопного разбавления. Розенблум** (Principles of isotope dilution assays. Rosenblum Charles), Analyt. Chem., 1957, 29, № 12, 1740—1744 (англ.)

Описаны различные варианты метода изотопного разбавления: двойное (или последовательное) разбавление, обратное разбавление, краткое разбавление и др. — на примере анализа витамина B_{12}. Библ. 65 назв.

Э. Чудинов

64159. **Активационный метод анализа с использованием нейтронов из источников Ra — Be. Гебен, Говартс** (La méthode d'analyse par activation en utilisant les neutrons d'une source Ra — Be. Guében G., Govaerts J. Monogr. Inst. interuniv sci. nucl., s. a., № 2, 131 p., ill.) (франц.)

64160. **Приборы. Мюллер.** (Instrumentation. Müller Ralph H.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 4, 735—739 (англ.)

Обзор современных приборов, применяемых в анализе. Библ. 61 назв. А. Бусев

См. также раздел *Общие вопросы. Методы биохимических исследований* (выпуск Биологическая химия) **и рефераты:** Полярографический метод 63901.

АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редактор *Ф. П. Судаков*

64161. **Исследование в области качественного неорганического анализа. V. Мешающее влияние борат-иона. Хейс, Уитерберн. VI. Реакция на блоках из древесного угля. Белчер, Гаррисон, Стивен** (Studies in qualitative inorganic analysis V. The interference of borate ion. Hayes O. R., Winterburn J. VI. Charcoal block reactions. Belcher R., Harrison R., Stephen W. I.), Mikrochim. acta, 1958, № 2, 197—200; 201—203 (англ.; рез. нем., франц.)

V. Изучено мешающее влияние борат-ионов на разделение аналитич. групп неорганич. катионов (НК). В противоположность указаниям, встречающимся в ряде учебных пособий, бораты щел.-зем. элементов не осаждаются с НК III группы, так как они растворяются в присутствии NH_4Cl. НК IV группы, образующие труднорастворимые бораты, соосаждаются в присутствии боратов с НК III группы. Для устранения мешающего влияния боратов их удаляют (в форме борнометилового эфира) перед осаждением НК III группы. Для этого к анализируемому р-ру прибавляют 1 *мл* конц. HCl, 1 *мл* CH_3OH, упаривают до получения остатка влажных солей, снова прибавляют 1 *мл* CH_3OH, упаривают досуха, остаток растворяют и осаждают НК III группы.

VI. Разработан полумикрометод открытия ряда соединений (AgCl, Sb_2O_4 $Bi(NO_3)_3$, $CuSO_4$, $PbSO_4$, SnO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3, SnO, CdO, $BaSO_4$, $SrSO_4$ $PbCrO_4$) сухим путем с помощью р-ций, выполняемых на блоках из древесного угля (ДУ). Кол-во анализируемого в-ва, взятое кончиком ножа, смешивают с 3—4-кратным кол-вом Na_2CO_3, помещают в углубление блока из ДУ и нагревают сверху в восстановительном пламени в течение 10—20 сек. В присутствии $BaSO_4$ вместо Na_2CO_3 рекомендуется применять порошок ДУ. Полученные остатки идентифицируют с помощью обычных р-ций, описанных в учебниках. Сообщение IV см. РЖХим, 1958, 46390.

А. Немодрук

64162. **Применение комплексонов в химическом анализе. LII. Открытие бора, германия, ниобия и тантала при помощи пирокатехинового фиолетового. Патровский** (Anwendung der Komplexonen in der analytischen Chemie. LII. Nachweis von Bor. Germanium. Niob und Tantal mittels Brenzcatechinviolett. Patrovský V.), Collect. Czechosl. chem. communs, 1958, 23, № 3, 549—550 (нем.; рез. русск.) См. РЖХим, 1958, 32160.

64163. **Применение анионообменников в аналитической химии. I. Сорбция хлоридных комплексов некоторых металлов на анионообменнике OAL. Лишка, Клир** (Anwendung von Anionenaustauschern in der analytischen Chemie. I. Sorption von Chlorokomplexen einiger Metalle an dem Anionenaustauscher Anex — L. Liška K., Klír L.), Collect Czechosl. chem. communs., 1958, **23**, № 3, 438—441 (нем.; рез. русс.)

См. РЖХим. 1958, 32165.

64164. **Отделение церия и европия от урана с помощью органических соосадителей. Максимович** (Separation of Ce and Eu from uranium by organic coprecipitants. Maksimović Zoran B.), Bull. Inst. Nucl. Sci., 1957, 7, 49—52 (англ.)

Изучена возможность отделения Ce и Eu от U осаждением Co и Eu дифенил-4,4'-*бис*-[< азо-4 > -1-фенол-2-сульфокислотой] (I) и метиловым фиолетовым (II) в присутствии $(NH_4)_2CO_3$ (для удержания U в р-ре в форме карбонатного комплекса). К 1 н. р-ру HNO_3, содержащему U, Ce^{144} и Eu^{152} высокой уд. активности, прибавляли NH_4OH до pH 7 и затем 4 *г* твердого $(NH_4)_2CO_3$ в таком кол-ве, чтобы конечный pH был 8—9. Затем при постоянном перемешивании приливали 2%-ный водн. р-р I и 1%-ный р-р II. Осадок отфильтровывали, прокаливали при 650°, растворяли в HNO_3 и порцию полученного р-ра использовали для измерения активности. Присутствие избытка $(NH_4)_2CO_3$ не приводит к улучшению результатов, а недостаток приводит к осаждению нескольких процентов U. Определение U в осадке производили полярографически. При полярографировании установлено образование нового комплекса U с II. Описанный метод позволяет отделять 10^{-9} *г/мл* Ce и Eu от 1 *г* U; при этом соосаждается несколько *мг* U. Попытки осадить при тех же условиях $(Sr + Y)^{90}$ и $(Ba + La)^{140}$ не дали удовлетворительных результатов. Л. Сазонов

64165. **Быстрый метод отделения тантала от ниобия и тантала и ниобия от циркония. Кришна-Рао, Сарма, Рагхава-Рао** (A rapid method for the separation of tantalum from niobium and of the mixed oxides from zirconia. Krishna Rao B. S., Sarma D. V. N., Raghava Rao Bh. S. V.), Z. analyt. Chem., 1958, **160**, № 5, 351—353 (англ.)

Разработан метод разделения Ta и Nb, основанный на различии в растворимости мориновых комплексов Ta и Nb в ацетоне и C_2H_5OH (Tomíček O., Holiček V., Chem. Listy, 1952, **46**, **11**). К ~75 *мл* анализируемого р-ра, содержащего ≤0,05 *г* Ta_2O_5 и такое же кол-во (или меньше) Nb_2O_5, прибавляют 25 *мл* конц. H_2SO_4 (желательно при охлаждении в ледяной бане), нагревают до 50°, прибавляют по каплям р-р 0,15 *г* морина в 30 *мл* CH_3OH, кипятят ~10 мин. и выдерживают 3 часа. В р-р с выделившимся осадком мориновых комплексов Ta и Nb вводят 200 *мл* 15%-ного ацетонового р-ра H_2SO_4, перемешивают, отстаивают и жидкость над осадком пропускают через бумагу ватман 42. Осадок переносят с помощью 30—40 *мл* 25%-ного ацетонового р-ра H_2SO_4 на тот же фильтр, промывают смесью, содержащей 6 *мл* конц. H_2SO_4 в 30 *мл* C_2H_5OH, высушивают, прокаливают и взвешивают Ta_2O_5. Описанным методом Ta быстро и количественно отделяется от Nb при соотношении Nb : Ta < 1 : 1. То, что из оксалатных р-ров морин осаждает только Nb и Ta, можно использовать для отделения Nb и Ta от Zr. Установлено, что состав образующихся комплексов выражается соотношением Ta(Nb) : морин = 2 : 1. Ф. Судаков

64166. **Фталоцианины как окислительно-восстановительные индикаторы. Часть I. Применение медьфталоцианинтетрасульфокислоты (Cu-PTS) при цериметрическом определении двухвалентного железа и ферроцианида. Гопала-Рао, Састри** (Phthalocyanines as Oxidation-Reduction Indicators. Part I. Use of copper phthalocyanine Tetrasulphonic acid (Cu-PTS) cerimetric determination of iron (II) and ferrocyanide. Gopala Rao G., Sastri T. P.), Z. analyt. Chem., 1958, **160**, № 2, 109—114 (англ.)

Описано применение Cu-фталоцианин-4,4',4'',4'''-тетрасульфокислоты (I) в качестве внутреннего окислительно-восстановительного индикатора при цериметрич. определении Fe^{2+} и $Fe(CN)_6^{4-}$. Окраска этого индикатора в конечной точке титрования резко изменяется из бирюзово-голубой в розовую. Р-р I устойчив в течение длительного времени, не изменяется при высоких конц-иях HCl, H_2SO_4 (≤ 12 н.) и H_3PO_4 и значительно устойчив по отношению к нагреванию. При титриметрич. определениях для отчетливого установления конечной точки титрования при общем объеме титруемого р-ра 56—60 *мл* достаточно 1—2 капель 0,1%-ного р-ра I. При цериметрич. определении Fe^{2+} не требуется введения индикаторной поправки; I можно прибавлять на любой стадии титрования. Присутствие Hg_2Cl_2, $HgCl_2$, $SnCl_2$ и As(3+) не мешают определению Fe^{2+}; на точность и резкость определения конечной точки титрования не влияет также H_2WO_4, что позволяет определять Fe в W-содержащих сталях. Результаты цериметрич. определения Fe^{2+} хорошо согласуются с данными, полученными потенциометрически. При цериметрич. определении $Fe(CN_6)^{4-}$ с применением I в качестве внутреннего индикатора необходимо вводить поправку (0,03 *мл* 0,01 н. $Ce(SO_4)_2$) при использовании 0,01 н. р-ра $Ce(SO_4)_2$. I можно использовать также при микроопределениях Fe^{2+} (0,001 н. $Ce(SO_4)_2$) и для титрования Fe^{2+} в присутствии окрашенных ионов. Определена чувствительность I по отношению к Ce^{4+}, MnO_4^-, VO_3^- и $C_2O_7^{2-}$; открываемый минимум (в γ) и предельное разбавление (в скобках) для этих ионов соответственно равны 0,33 (1 : 150 000), 0,04 (1 : 1 250 000), 0,06 (1 : 800 000), 0,06 (1 : 800 000). А. Зозуля

64167. **Исследование с солями двухвалентного хрома. Часть IV. Определение пиросульфата, перекиси водорода и растворенного в воде кислорода. Тандон, Мехротра** (Studies in bivalent chromium salts. Part IV. Determination of persulphate, hydrogen peroxide and dissolved oxygen in water. Tandon J. P., Mehrotra R. C.), Z. analyt. Chem. 1958, **159**, № 6, 422—425 (англ.)

Описано 2 варианта оксидиметрич. определения каждого из следующих окислителей: $K_2S_2O_8$, H_2O_2 и растворенного в воде O_2 с применением $CrSO_4$. 1-й вариант состоит в титровании р-ром $Fe_2(SO_4)_3$ (в присутствии KSCN) избытка $CrSO_4$ после восстановления последним указанных окислителей, а 2-й вариант — в титровании Fe^{3+}, образующегося при взаимодействии указанных окислителей с солью Мора, р-ром $CrSO_4$ в присутствии KSCN или нейтрального красного в качестве индикаторов. Установлено, что при определении всех трех окислителей получаются удовлетворительные результаты, причем результаты определения по обоим вариантам хорошо совпадают между собой. Часть III см. РЖХим, 1958, 43006. Р. Моторкина

64168. **Методы фотометрического микроопределения кобальта и меди с помощью *n*-аминосалицилата натрия. Раля, Йорга** (Metode de microdozare colorimetrică, cu p-aminosalicilatul de sodiu, pentru cobalt şi cupru. Ralea Radu, Iorga Neculai), An. ştiinţ. Univ. Iaşi., 1956, Sec. 1, 2, № 1-2, 211—226 (рум.; рез. русск., франц.)

При взаимодействии Co^{2+} с Na_2O_2 в присутствии *n*-аминосалицилата Na (I) развивается коричневая окраска, пригодная для фотометрич. определения Co. Закон Бера соблюдается при 0,1—12 γ/*мл* Co. В присут-

ствии щелочи максим. интенсивность окраски достигается через несколько минут и сохраняется постоянной в течение 30—40 мин. Во избежание взаимодействия между I и Na_2O_2 к анализируемому р-ру после достижения максим. окраски добавляют р-р Na_2SO_3. К 0,5—4 *мл* анализируемого р-ра, содержащего ~ 0,03 *мг/мл* Co, прибавляют 5 *мл* свежеприготовленного 0,4 *M* р-ра I, 10 *мл* 4 *M* NaOH и несколько зерен Na_2O_2(~0,15 *г*), выдерживают 10 мин., добавляют 0,75 *мл* 1 *M* Na_2SO_3, разбавляют водой до 25 *мл* и фотометрируют с зеленым светофильтром. Предельное разбавление 1 : 10 000 000. Pb, Sn, V, Cr, Fe (Co : Fe ⩾ 1 : 40), Ni(Co : Ni ⩾ 1 : 70) и Mn(Co : Mn ⩾ 1 : 60) определению Co не мешают. Cu^{2+} с I также образует окрашенный в коричневый цвет комплекс, и поэтому при определении Co в присутствии Cu в качестве реактива вместо I применяют салицилат Na. Описанный для Co фотометрич. метод с I пригоден также для определения Cu^{2+} (в отсутствие Co). Максим. интенсивность окраски в этом случае наступает через 20 мин. и остается постоянной (после прибавления 1,25 *мл* 1 *M* Na_2SO_3) в течение 30 мин. Чувствительность р-ции 0,3 γ/*мл* Cu; предельное разбавление 1 : 3 500 000. Fe(Cu : Fe ⩾ ⩾ 1 : 40), Pb(Cu : Pb ⩾ 1 : 100), Sn(Cu : Sn ⩾ 1 : 100) и Cd(Cu : Cd ⩾ 1 : 60) определению Cu не мешают.

Б. Маноле

64169. **Фотометрическое определение сурьмы (йодидным методом) и олова (методом молибденовой сини) при их совместном присутствии.** **М а р ч е н к о** (Kolorymetryczne oznaczanie obok siebie antymonu (metodą jodkową) i cyny (metodą błękitu molibdenowego). M a r c z e n k o Z y g m u n t), Chem. anal., 1957, 2, № 2, 160—167 (польск.; рез. русск., англ.)

Разработаны методы фотометрич. определения Sb (в форме желтого комплекса $HSbJ_4$) Sn (на основе свойства Sn^{2+} восстанавливать кремнемолибденовый комплекс из желтой формы в синюю) после отделения их от значительных кол-в Cu осаждением Cu в щел. среде в форме CuS. При определении Sb к анализируемому р-ру прибавляют KJ, H_2SO_4 и небольшой избыток р-ра $Na_2S_2O_3$ (для восстановления свободного йода в случае его выделения) и фотометрируют с синим светофильтром. Установлено, что самая высокая интенсивность окраски наблюдается при содержании 20 *мл* H_2SO_4 (1 : 1) и 15 *мл* 50%-ного KJ в 50 *мл* фотометрируемого р-ра, содержащего 3—30 γ Sb/*мл*. При определении Sn анализируемый р-р подкисляют соляной к-той, вводят Zn, прибавляют свежеприготовленный р-р кремнемолибденового комплекса, окрашенный р-р немедленно отбирают в мерную колбу, разбавляют водой до метки и фотометрируют с красным светофильтром. Закон Бера соблюдается при 3—20 γ/*мл* Sn.

J. Vaedtke

64170. **Открытие и определение некоторых щелочных металлов методом хроматографии на бумаге.** **М о д р я н у, Ф и ш е л, К а р п о в** (Identificarea şi determinarea unor metale alcaline prin cromatografie pe hîrtie. M o d r e a n u F l o r i n, F i ş e l S i m o n, C a r p o v A d r i a n), Studii şi cercetări ştiinţ. Acad. RPR Fil. Iasi. Chim., 1956 (1957), 7, № 2, 25—31 (рум.; рез. русск., франц.)

Описано разделение NH_4^+, K^+, Rb^+ и Cs^+ методом распределительной хроматографии на полосках бумаги ватман № 4, с применением пикрата Na в качестве реактива. 2—20 μ*л* анализируемого р-ра, содержащего NH_4^+, K^+, Pb^+ и Cs^+ (а также Tl) в форме хлоридов, нитратов или йодидов (конц-ия каждого катиона 0,05—0,2%), наносят при помощи микробюретки на суженный конец полоски бумаги, после высыхания пятно смачивают 1%-ным ацетоновым р-ром пикрата Na и хроматографируют с использованием нитробензола, насыщенного водой, в качестве р-рителя. Продолжительность хроматографирования 3—4 часа (высота подъема р-рителя 160—200 *мм*). При 18,5° получены следующие значения R_f: Cs 0,20, Tl+ 0,14, Rb 0,11, K 0,07, NH_4 0,05. Дополнительного окрашивания хроматографич. пятен не требуется, так как пикраты исследуемых элементов имеют интенсивную окраску. Для колич. определения разделенных ионов соответствующие участки хроматограммы вырезают, обрабатывают ацетоном и окраску полученных р-ров сравнивают с окраской эталонов, приготовленных аналогичным образом. Описанным методом открывают и определяют 1—5 γ каждого из указанных ионов.

Б. Маноле

64171. **Пламеннофотометрическое определение следовых количеств лития, натрия, калия и кальция.** **Б а р а н с к а я** (Oznaczanie śladowych zawartości litu, sodu, potasu i wapnia za pomocą fotometru płomieniowego. B a r a ń s k a H a l i n a), Chem. anal., 1957, 2, № 2, 138—148 (польск.; рез. русск., англ.)

Описано определение Li, Na, K и Ca на пламенном фотометре Цейса (модель III). Изучено влияние анионов Cl^-, Br^- и NO_3^- на результаты определения Li, а также взаимное влияние Li, K, Na и Ca. Установлено, что в пределах миним. конц-ий взаимные влияния этих элементов не вызывают ошибок анализа. При более высоких конц-иях возникают положительные ошибки, обусловленные, по всей вероятности, невысокой селективностью фильтров, а также взаимным влиянием элементов. Определяемая конц-ия (в частях на 1 млн.) Li 0,1—10, Na 1—100, K 0,5—100, Ca 5—100.

A Hulanicki

64172. **Спектральное определение следовых количеств лития в гидроокиси кальция.** **С к а л ь с к а я, Х е л ь д** (Oznaczanie sladowych zawartości litu w wodorotlenku wapnia metodą spektralnej analizy emisyjnej. S k a l s k a S a b i n a, H e l d S i m a), Chem. anal., 1957, 2, № 2, 149—159 (польск.; рез. русск., англ.)

Разработан метод определения Li в пределах конц-ий 1—6 γ на 1 *г* гидроокиси Ca. Применяют спектрограф Хильгера большой дисперсии и генератор дуги переменного тока. Пробы растворяют в HCl, прибавляют 2%-ный р-р KCl (по 0,15 *г* KCl на каждый 1 *г* гидроокиси Ca), выпаривают в разб. H_2SO_4 досуха и прокаливают в течение нескольких минут. Полученный порошок помещают в угольный электрод диам. 6 *мм* с кратером диам. 4 *мм*; верхний электрод диам. 5 *мм* заострен на конце. При экспозиции 1 мин. и силе тока 10 *а* получают спектрограммы, на которых фотометрируют линии Li 6707,84 и K 6938,98 A с учетом фона. Стандартная ошибка определения 6,6%. A. Hulanicki

64173. **Отделение лития от натрия методом вытеснительной хроматографии на ионообменной смоле.** **Ж у и, К у р с ь е** (Séparation lithium-sodium par développement par déplacement. sur échangeurs d'ions. J o u y A. D., C o u r s i e r J.), Bull. Soc. chim. France, 1958, № 3, 323—325 (франц.)

Разделяемые ионы сорбируются из р-ров сульфатов верхним слоем колонки высотой 110 и диам. 1,0 *см*, заполненной катионитом дауэкс-50. Для вытеснения сорбированных ионов через колонку пропускают 0,5 *M* р-р сульфата аммония со скоростью 12 *мл/час*. В этих условиях вслед за ионами H^+ вытесняются ионы Li^+, а затем и Na^+. Кривые вытеснения на небольшом протяжении перекрываются. Тем не менее описанный метод позволяет получать препарат Li с отношением Li : Na = 10 000 при начальном отношении Li : Na в колонке, равном 2,3.

Н. Полянский

64174. **Определение натрия и калия методом пламенной фотометрии. Применение к анализу вод.** **В а н д а н ж** (Dosage du sodium et potassium par photométrie de flamme. Application à l'analyse des eaux. Ven-

d a n g e J.), Bull. Direct mines et géol. Gouv. gén. A. E. F., 1957, № 8, 151—156 (франц.)

Изучено влияние катинов Fe^{3+}, Al^{3+}, Mg^{2+} NH_4^+ и Ca^{2+} (10—40 *мг*) на точность определения Na и K (0,62—5 *мг* в пересчете на Na_2O и K_2O) с помощью пламенного фотометра со светофильтрами фирмы Electro-Synthèse. Установлено, что первые четыре катиона уменьшают, а последний увеличивает результаты определения Na^+ и K^+. Сульфаты не влияют. На основании полученных результатов разработан метод анализа вод, включающий отделение мешающих катионов. 50 *мл* анализируемой воды обрабатывают сначала аммиаком для отделения Fe^{3+} и Al^{3+}, а затем оксалатом для отделения Ca^{2+}, фильтрат выпаривают, остаток прокаливают для удаления аммонийных солей, растворяют в воде после добавления нескольких капель HCl, разбавляют водой до 50 *мл* и фотометрируют. Н. Полуэктов

64175. **Пламеннофотометрическое определение натрия по методу одного эталона. Добровольский, Вышинский** (Zastasowanie metody różnic do oznaczania sodu za pamocą fotometru płmieniowego. D o b r o w o l s k i J a n, W y s z y ń s k i N o r b e r t), Chem. anal., 1957, 2, № 1, 11—21 (польск.; рез. русск., англ.)

Установлено, что при применении пламенного фотометра Цейса (модель 3G/54) иногда происходят смещения градуировочного графика для определения Na вследствие изменений состава ацетилена и нестабильности работы фотоэлемента. Угол наклона градуировочного графика остается неизменным. На основании этого разработан метод корректировки положения графика. При проведении анализа измеряют излучение одного стандартного р-ра. Если найденная точка, соответствующая этому р-ру, не укладывается на градуировочном графике, последнюю сдвигают параллельно самой себе до совмещения с этой точкой. По полученному графику определяют содержание Na. Относительная ошибка анализа при небольших конц-иях Na ($<0{,}05$ *мг/мл*) не превышает $\pm 0{,}5\%$. A. Hulanicki

64176. **Применение водного раствора перманганата калия в качестве фильтра при пламеннофотометрическом определении калия. Ярошевич** (Roztwór wodny nadmanganianu potasowego jako filtr do oznaczania potasu za pomocą fotometru płomieniowego. J a r o s z e w i c z K a z i m i e r z), Chem. anal., 1957, 2, № 1, 97—104 (польск.; рез. русск., англ.)

Установлена возможность применения жидкого фильтра из р-ра $KMnO_4$ при определении K с помощью пламенного фотометра Цейса (модель III), толщина слоя р-ра $KMnO_4$ 8 *мм*, конц-ия $KMnO_4$ 1,8%. Фильтр достаточно монохроматичен и устойчив в течение 48 час. Приведены результаты сравнения жидкого фильтра из $KMnO_4$ с твердым фильтром K 77. Установлено, что в присутствии Na излучение K повышается, что вызывает необходимость внесения поправок. A. Hulanicki

64177. Соосаждение в **системе: основной краситель — ион металла — галогенид. Стрельцова Е. М., Петрашень В. И.**, Тр. Новочерк. политехн. ин-та, 1958, 69/83, 153—154

Для выделения из р-ров 10^{-7}—10^{-4}% Cu использовано соосаждение ее с органич. соосадителями: йодидом и роданидом метилового фиолетового в форме соли с анионом $[Cu(Y)_n]^{m-}$ (где Y—J^- или SCN^-) и тяжелым органич. катионом (метиловый фиолетовый). Установлено, что колич. осаждение Cu (97—100%) из р-ра, содержащего в 200 *мл* 1—5 γ Cu, достигается при кислотности р-ра $\leqslant 0{,}1$ н. по H_2SO_4 или HCl, конц-ии $NH_4SCN > 0{,}020$ *моль/л* или $NH_4J > 0{,}033$ *моль/л* и при прибавлении 1%-ного р-ра метилового фиолетового. Соосаждающиеся Fe^{3+}, Cd, Ni, Ag, Zn, Sb^{3+} и Sn^{2+} предварительно выделяют аналогичным образом в присутствии окислителя J_2, после чего избыток J_2 восстанавливают с помощью $NH_2OH \cdot HCl$ и проводят соосаждение Cu. Исследование проводили с применением радиоактивного изотопа Cu^{64}. Н. Чудинова

64178. **Колориметрический метод определения меди в медно-никелевом катализаторе. Скоробогатая Н. Я.** В сб.: В борьбе за техн. прогресс. № 2, Краснодар, «Сов. Кубань», 1957, 106—107

Cu в р-ре и сухом карбонате Cu-Ni, применяемом в качестве катализатора, определяют колориметрически в форме аммиачного комплекса. Анализируемую пробу растворяют в 20 *мл* H_2SO_4 (1 : 9), нагревают до кипения, погружают в р-р Al-пластинку, кипятят 10—15 мин. и фильтруют. Осадок Cu промывают 2—3 раза горячей водой и растворяют в 10 *мл* HNO_3 (1 : 3), наливая к-ту на фильтр и собирая р-р в колбу с осадком Cu. Полученный р-р разбавляют водой до 50 *мл*, отбирают аликвотную порцию 5 *мл*, прибавляют 1 *мл* 10%-ного NH_4OH и определяют Cu в колориметре Дюбоска, используя в качестве р-ра сравнения р-р, содержащий 0,2 *мг/мл* Cu. Н. Чудинова

64179. **Фотометрическое определение следовых количеств меди в графите с помощью диэтилдитиокарбамината натрия. Горчинская, Цецерская, Валендзяк** (Kolorymetryczne oznaczanie śladowych zawartości miedzi w graficie z zastosowaniem dwuetylodwutiokarbaminianu sodu. G o r c z y ń s k a K r y s t y n a, C i e c i e r s k a D a n u t a, W a l ę d z i a k H a l i n a), Chem. anal., 1957, 2, № 1, 52—61 (польск.; рез. русск., англ.)

Пробу анализируемого графита сжигают и золу растворяют в смеси $HClO_4$ и HF. К полученному р-ру прибавляют комплексон III (I) и цитрат аммония для предотвращения побочных р-ций диэтилдитиокарбамината Na с другими металлами, находящимися в золе. Избыток I удаляют прибавлением р-ра $MgSO_4$. В качестве защитного коллоида используют 1%-ный р-р гуммиарабика. Фотометрирование производят на фотометре Пульфриха с применением светофильтра S 47. Калибровочные графики строят для конц-ий 2—20 γ Cu в 25 *мл* р-ра. При содержании в графите 5—50 γ/*г* Cu производят непосредственное фотометрирование анализируемого р-ра, обработанного диэтилдитиокарбаминатом Na, а при содержании 0,5—5 γ/*г* Cu в анализируемый р-р предварительно вводят определенное кол-во Cu. Мешающее влияние Fe, Co и Ni устраняется присутствием I. Избыток I не влияет на точность определения Cu. Потери Cu при сжигании проб находятся в пределах ошибок метода. J. Vaedtke

64180. **Методика фазового анализа медных осадков, получаемых при автоклавном процессе, на соединения меди. Филиппова Н. А.**, Сб. научн. тр. Гос. н.-и. ин-т цветн. мет., 1958, № 14, 169—178

Описана схема фазового анализа смеси Cu, CuO, Cu_2O и солей Cu. Согласно этой схеме в первую очередь из анализируемой смеси извлекают соли Cu обработкой 2-ным р-ром комплексона III (I) в течение 3 мин. при помешивании в токе N_2. Остаток отфильтровывают под вакуумом, промывают по 2 раза 1%-ным р-ром I и водой и трижды обрабатывают в течение 3 мин. кипящим 15%-ным р-ром NH_4Cl для растворения Cu_2O. Остаток промывают по 2 раза кипящим 5%-ным р-ром NH_4Cl и водой. В полученном р-ре Cu определяют фотометрически в форме аммиачного комплекса. Остаток после извлечения Cu_2O обрабатывают 2%-ным р-ром $SnCl_2$ в конц. HCl в течение 3 мин. (для извлечения CuO), фильтруют, промывают по 3 раза соляной к-той (1 : 3) и водой и в фильтрате определяют Cu в форме аммиачного комплекса, удерживая Sn в р-ре добавлением винной к-ты. Остаток металлич. Cu растворяют в конц. HNO_3 и определяют йодометри-

чески или по разности. При анализе искусственно составленных смесей разного состава получены удовлетворительные результаты. Р. Моторкина

64181. Определение серебра в рудах. Михал, Павликова, Зыка (Die Bestimmung von Silber in Erzen. Michal Jan, Pavlíková Eva, Zýka Jaroslav), Z. analyt. Chem., 1958, **160**, № 4, 277—279 (нем.)

Разработан метод фотометрич. определения Ag в рудах с помощью купраля (комплексное соединение Cu с тетраэтилтиурамдисульфидом; РЖХим, 1958, 4276), основанный на уменьшении интенсивности желто-коричневой окраски купраля в присутствии ионов Ag^+, образующих с тетраэтилтиурамдисульфидом более прочный неокрашенный комплекс. К 0,2—2 *г* руды в Pt-чашке прибавляют ~15 *мл* смеси (30 : 5 : 1) HF, $HClO_4$ и HNO_3, нагревают до появления густых паров $HClO_4$, прибавляют еще 7—10 *мл* смеси к-т и снова упаривают. Остаток охлаждают, растворяют в горячей воде, р-р нагревают до кипения, охлаждают, разбавляют водой до 100 *мл* и фильтруют через сухой бумажный фильтр (синяя лента). Аликвотную порцию полученного р-ра, содержащую 10—50 γ Ag^+, вносят в делительную воронку, прибавляют 15 *мл* бензольного р-ра купраля (10 *мг* в 1,5 *л*), разбавляют водой до 60—80 *мл* и встряхивают 3—4 мин. Водн. слой удаляют, а бензольный слой промывают 1 раз водой, разбавляют спиртом до 25 *мл* и фотометрируют в 50-*мм* кюветах при 420 *мμ* (фиолетовый светофильтр.) Ошибка определения ⩽5%. А. Немодрук

64182. Определение серебра в фотографических эмульсиях. Окубо (Okubo Kinji), Нихон сясин гаккай кайси, J. Soc. Scient. Photogr. Japan, 1957, **20**, № 2, 70—77 (японск.)

Обзор. Библ. 36 назв. Ф. Судаков

64183. Определение золота методом УФ-спектрофотометрии. Выдра, Челиковский (Spektrophotometrische Bestimmung von Gold im ultravioletten Bereich. Vydra F., Čelikovský J.), Collect. Czechosl. chem. communs, 1958, **23**, № 3, 539—542 (нем., рез. русск.)

См. РЖХим, 1958, 24744.

64184. Быстрый метод определения кальция и магния в известняках и доломитах при помощи комплексона III. Дерень, Хабер, Недома (Szybka metoda oznaczania wapnia i magnezu w wapieniach i dolomitach za pomocą kompleksonu III. Dereń Jerzy, Haber Jerzy, Nedoma Józef), Chem. anal., 1957, 2, № 1, 3—10 (польск.; рез. русск., англ.)

Описан комплексонометрич. метод определения Ca и Mg без предварительного отделения от других элементов. В стакан емк. 15 *мл* помещают ~0,25 *г* пробы, смачивают водой и обрабатывают 15 *мл* HCl (1 : 1). Через 1 час р-р вместе с осадком переносят в мерную колбу емк. 250 *мл* и разбавляют до метки водой. Для определения Ca отбирают 20 *мл* полученного р-ра, прибавляют 30 *мл* воды, 3 *мл* 20%-ного р-ра NaOH и титруют 0,01 *M* р-ром комплексона III в присутствии мурексида. Для определения суммы Ca + Mg отбирают еще 20 *мл* исходного р-ра, прибавляют 30 *мл* воды, 2 *мл* буферного р-ра (67,5 *г* NH_4Cl и 570 *мл* конц. NH_4OH в 1 *л* р-ра) и титруют 0,01 *M* р-ром комплексона III в присутствии эриохромового черного Т. Содержание Mg находят по разности результатов двух титрований. Z. Łada

64185. Комплексонометрическое определение кальция и магния в известняке и доломите. Пигловский (Kompleksometryczne oznaczanie wapnia i magnezu w kamieniu wapiennym i dolomicie. Pigłowski Jerzy), Szkło i ceram., 1958, **9**, № 1, Biul IPSIC, 8, № 1, 1—4 (польск.)

Около 0,5 *г* пробы, высушенной при 105° до постоянного веса, выпаривают досуха с 30 *мл* HCl (1 : 1). Остаток сушат при 110° в течение 1 часа и обрабатывают 3 *мл* конц. HCl и 50—70 *мл* горячей воды. Нерастворимый остаток отфильтровывают, а фильтрат разбавляют водой до 250 *мл*. 50 *мл* полученного р-ра нейтрализуют 4 н. р-ром NaOH (необходимое кол-во NaOH определяют нейтр-цией отдельной пробы в присутствии метилового оранжевого), подкисляют несколькими каплями 4 н. HCl и разбавляют водой до ~150 *мл*, прибавляют 0,1—0,2 *г* твердого $NH_2OH \cdot HCl$, перемешивают в течение 1—2 мин., добавляют 5 *мл* 4 н. NaOH и 5 *мл* 6%-ного р-ра триэтаноламина, выдерживают 2—3 мин. и титруют Ca ~0,05 *M* р-ром комплексона III в присутствии мурексида. К другой аликвотной порции исходного р-ра (50 *мл*) после нейтр-ции и подкисления прибавляют $NH_2OH \cdot HCl$, триэтаноламин, буферный р-р (67,5 *г* NH_4Cl и 570 *мл* конц. NH_4OH и 1 *л*) и титруют р-ром комплексона III в присутствии эриохромового черного Т. При наличии тяжелых металлов к титруемому р-ру прибавляют KCN. Расхождение между результатами гравиметрич. и комплексонометрич. определений составляет < 0,2%. Н. Туркевич

64186. Быстрое определение кальция и магния. Комплексонометрический метод. Хименес-Эстельес, Берналь (Determinación rápida del calcio y magnesio. Método complexométrico. Giménez Estelles Luis, Bernal Antonio Albert), Inform. quím analit., 1958, **12**, № 1, 13—20 (исп.)

Описано комплексонометрич. определение Ca и Mg в почвах. Около 0,5 *г* пробы подвергают щел. сплавлению, удаляют SiO_2 соляной к-той и фильтрат разбавляют водой до 100 *мл*. 10 *мл* полученного р-ра нейтрализуют р-ром NaOH, сверх того прибавляют 5 *мл* 5%-ного р-ра NaOH, разбавляют водой до 50 *мл* и титруют Ca 0,1 н. р-ром комплексона III в присутствии индикатора мурексида (для устранения влияния ионов Fe и Al производят параллельное титрование стандартных р-ров, содержащих указанные ионы). К другой аликвотной порции исходного р-ра (10 *мл*), нейтрализованного р-ром NaOH, прибавляют 2 *мл* буферного р-ра с pH 10, содержащего $ZnSO_4$, разбавляют водой до ~50 *мл* и титруют сумму Mg + Ca р-ром комплексона III в присутствии эриохромового черного Т. Для приготовления $ZnSO_4$-содержащего буферного р-ра с pH 10 смешивают 54 *г* NH_4Cl, 350 *мл* конц. NH_4OH и 50 *мл* р-ра $ZnSO_4$ (к 50 *мл* р-ра, содержащего 8,8 *г* $ZnSO_4$ в 1 *л*, прибавляют 2 *мл* конц. NH_4OH, 1 *г* NH_4Cl и титруют р-ром комплексона III в присутствии эриохромового черного Т) и разбавляют водой до 1 *л*. Аналогично определяют Ca и Mg в материалах керамич. изделий, доломите и промышленной воде. Полученные результаты сравнены с данными классич. методов (перманганатометрич. для Ca и гравиметрич. для Mg). Н. Туркевич

64187. Определение свободной окиси кальция в известях и силикатных породах. Часть I. Экстрагирование окиси кальция из свежепрокаленной извести неводными растворителями и определение содержания окиси кальция в полученных экстрактах. Верма, Бхучар, Тхераттил, Шарма (Determination of free lime in lime and silicate products. Part I. Extraction of freshly ignited lime with non-aqueous solvents and determination of the calcium oxide content of the extracts. Verma M. R., Bhuchar V. M., Therattil K. J., Miss, Sharma S. S.), Analyst, 1958, 83, № 984, 160—168 (англ.)

Изучены методы экстрагирования CaO из свежепрокаленной извести с помощью различных неводн. экстрагентов (глицерин, этилен, гликоль, фенол) и сравнены различные способы определения CaO в полу-

ченных экстрактах (рассмотрены потенциометрич., классич. титрометрич. и комплексометрич. методы; изучено влияние C_2H_5OH и H_2O на точность определения конечной точки титрования). Предложены новые индикаторы (смесь р-ров ализарина S и бромкрезолового зеленого и др.) для визуального алкалиметрич. определения CaO. Установлено, что результаты, получаемые при использовании предложенных индикаторов, совпадают с данными потенциометрич. метода. Изучено влияние на результаты определения CaO содержания C_2H_5OH и H_2O в титруемом р-ре; исследованы возможности использования технич. метилированного спирта. А. Зозуля

64188. **Применение амперометрии при фазовом анализе руд и продуктов обогащения на соединения цинка. Солнцев Н. И., Чудина Р. И.,** Сб. научн. тр. Гос. н.-и. ин-т цветн. мет., 1958, № 14, 103—111

Описана методика амперометрич. определения всех форм Zn в соответствии со схемой фазового анализа руд и продуктов обогащения на соединения Zn. Амперометрич. титрование проводят 0,05 или 0,1 н. р-ром $K_4Fe(CN)_6$ с Pt-электродом при анодной поляризации, скорости вращения ~ 700 об/мин и внешнем напряжении + 0,7 *в*; электродом сравнения служит нормальный Hg_2Cl_2-электрод. Начальный объем титруемого р-ра 50 *мл*. Общее содержание Zn в рудах (или в хвостах флотации) определяют амперометрич. титрованием в аммиачно-цитратной среде. Zn каламина и адамина избирательно переводят в 0,13 *M* р-р винной к-ты и после окисления Fe^{2+} бихроматом Zn титруют амперометрически в аммиачно-ацетатной или аммиачно-цитратной (при значительных содержаниях Fe) средах (Fe^{3+}, Cu и Pb не мешают). Zn смитсонита переводят в р-р обработкой остатка после выщелачивания каламина и адамина смесью Лоу и Zn в полученном р-ре определяют полярографически (амперометрич. титрованию Zn мешает присутствие больших кол-в солей аммония). Zn деклуазита переводят в 0,12 н. HCl и Zn титруют амперометрически в аммиачно-ацетатной или аммиачно-цитратной среде (V не мешает). Zn сфалерита переводят в р-р обработкой остатка после выщелачивания деклуазита подкисленным 0,1 *M* р-ром $FeCl_3$ и Zn титруют амперометрически в аммиачно-цитратной среде. Определение Zn в остатке после обработки р-ром $FeCl_3$ также производят по аммиачно-цитратному варианту амперометрич. титрования. Если анализируемая руда содержит адамин, то отдельную навеску руды обрабатывают 5%-ным р-ром $CuSO_4$ (при этом в р-р переходит Zn каламина и смитсонита) и в полученном р-ре после цементации Cu металлич. алюминием определяют Zn амперометрич. титрованием в аммиачно-цитратной среде; Zn адамина находят по разности. Во всех случаях получены результаты, хорошо согласующиеся с данными полярографич. метода. При замене полярографич. определения амперометрич. титрованием значительно сокращается продолжительность фазового анализа. Р. Моторкина

64189. **Амперометрическое титрование кадмия ферроцианидом лития. Басинский, Куик** (Amperometryczne miareczkowanie kadmu żelazocyjankiem litowym. Basiński Antoni, Kuik Marian), Roczn. chem., 1957, 31, № 2, 669—675 (польск.; рез. англ.)

Изучена возможность амперометрич. титрования Cd^{2+} ферроцианидом Li (I) и наоборот. Установлено, что присутствие ионов K^+ и NH_4^+ влияет на состав образующегося осадка, но на фоне Li_2SO_4 (в присутствии или в отсутствие H_2SO_4) получаются удовлетворительные результаты. В пределах конц-ий $\sim 5 \cdot 10^{-4}$—10^{-2} *M* Cd^{2+} и $10^{-3} - 10^{-2}$ *M* I произведены определения Cd^{2+} и I с точностью ± 2%. Кислород из титруемых р-ров удаляют пропусканием CO_2. Продолжительность определения 50 мин. Титрованию мешают ионы, образующие слаборастворимые осадки с I, а также ионы K^+ и NH_4^+. J. Chodkowski

64190. **Специфическая высокочувствительная флуоресцентная реакция на алюминий. Черкесов А. И.,** Докл. АН СССР, 1958, 118, № 2, 309—311

При взаимодействии 2,3-оксинафтойной к-ты (I) с Al^{3+} в водн. р-ре (pH ≥ 3) возникает яркая голубая флуоресценция (Ф), наблюдаемая в УФ-свете. В водн. р-ре при pH > 2 I дает зеленую Ф, а при pH < 2 не флуоресцирует совсем. В бензоле, $CHCl_3$ и C_2H_5OH I имеет соответственно фиолетовую, сиреневую и зеленую Ф; эфир и CCl_4 гасят Ф. При открытии Al^{3+} к 1 *мл* слабокислого анализируемого р-ра прибавляют по каплям насыщ. водн. р-р I (избегают избытка I) и полученный р-р подвергают УФ-облучению. Чувствительность флуоресцентной р-ции 0,01 γ Al^{3+} при предельном разбавлении 1 : 10^8. При выполнении р-ции капельным методом фильтровальную бумагу смачивают реактивным р-ром (~0,1 *г* I и 0,2—0,3 *г* уротропина растворяют в 20 *мл* воды и отфильтровывают нерастворимый остаток), высушивают, наносят на бумагу 1 каплю анализируемого р-ра (pH 2—3) и облучают УФ-светом. В присутствии Al^{3+} появляется голубая Ф на зеленом фоне. Чувствительность р-ции 0,0002 γ Al при предельном разбавлении 1 : 10^7. Открытию не мешают Ca, Sr, Ba, Mg, Zn, Cd, Hg, Pb, Sn, Ti, V, As, Sb, Bi, Cr, Mo, W, Mn, Co, Ni и Cu. В присутствии Th^{4+}, UO_2^{2+}, Fe^{3+} в центре пятна образуется нефлуоресцирующее поле; в этом случае в присутствии Al^{3+} образуется голубая каемка между зеленым фоном Ф реактивной бумаги и нефлуоресцирующим темным пятном. При высоких pH открытию Al мешает Mg. Установлено, что I образует с Al^{3+} внутрикомплексное соединение состава $(C_{11}H_8O_3)_3Al$ (состав установлен методом изомолярных серий). Описанная р-ция может быть использована для колич. определения следов Al^{3+} при конц-ии Al 0,1—0,01 γ/*мл* (применяют метод стандартной шкалы). А. Зозуля

64191. **Новый реактив для фотометрического определения алюминия. Грин** (A new reagent for the colorimetric determination of aluminium. Green H.), Metallurgia, 1958, 57, № 341, 157—158 (англ.)

Для фотометрич. определения Al вместо алюминона, имеющего ряд недостатков (узкий интервал определяемой конц-ии Al, необходимость применения стабилизатора), использован смешанный реактив на основе феррона и алюминона. При 1,5—12,5% Al 1 *г* пробы растворяют в 20 *мл* $HClO_4$ (уд. в 1,54), р-р разбавляют в случае необходимости фильтруют и подвергают электролизу с Hg-катодом в течение 1 часа при 3 *а* (для удаления тяжелых металлов). К аликвотной порции электролизата (5 *мл*) добавляют 3 *мл* 25%-ной HCl и 3 *мл* 6%-ного р-ра купферона, экстрагируют хлороформом (20 *мл* + 2 × 10 *мл*) (для удаления купферонатов Ti и Fe) и центрифугируют. К аликвотной порции центрифугата добавляют 2 *мл* $HClO_4$, 2—3 *мл* конц. HNO_3, выпаривают, разбавляют водой, добавляют 4 *мл* 5%-ной HCl; нагревают до полного растворения солей, охлаждают, прибавляют 10 *мл* р-ра феррона (0,15 *г* феррона в 100 *мл* р-ра), 5 *мл* р-ра алюминона (1,6 *г* алюминона + 312 *г* CH_3COONH_4 + 216 *г* NH_4Cl растворяют и разбавляют водой до 2 *л*), 20 *мл* буферного р-ра (412 *г* CH_3COONH_4 + 110 *мл* лед. CH_3COOH в 1 *л* р-ра), разбавляют водой до 100 *мл*, выдерживают сначала 5 мин. в кипящей водяной бане, а затем 2—3 мин. при 30—35°, охлаждают в воде и фотометрируют в 2-*см* кювете при 526 *мμ*, используя в качестве р-ра сравнения р-р контрольного опыта (2 *мл* $HClO_4$ + 4 *мл* 5%-ной HCl разбавляют водой до 60 *мл* и далее ведут

обработку, как описано выше). При 0,2—1,5% Al анализируемый р-р перед электролизом разбавляют водой до 100 *мл*; к аликвотной порции электролизата 25 *мл* добавляют по 12 *мл* 25%-ной HCl и 6%-ного р-ра купферона, экстрагируют хлороформом (20 *мл*), центрифугируют, отбирают 40 *мл* центрифугата и далее продолжают анализ, как описано выше. Мешает только Be (окраска от 4% Be эквивалентна окраске от 1% Al). Закон Бера соблюдается. Т. Леви

64192. Фотометрическое определение алюминия в легированных сталях. Лилиэ, Розин (Die photometrische Bestimmung des Aluminiums in legierten Stählen. Lilie Helmut, Rosin Hartmut), Z. analyt. Chem., 1958, 160, № 4, 261—267 (нем.)

Описан метод, основанный на измерении интенсивности сине-фиолетовой окраски внутрикомплексной соли, образующейся при взаимодействии Al^{3+} с эриохромцианином. Fe маскируют тиогликолевой к-той, применение которой делает возможным определение Al в присутствии 10000-кратного кол-ва Fe. Для достижения большей точности применяют два варианта этого метода: 1-й для определения Al в легированных сталях (ЛС) при содержании 0—0,2% Al и 2-й при содержании 0—2% Al. Фотометрирование производят со светофильтром S53. Для устранения мешающего влияния Cr^{3+} строят серию калибровочных графиков, вводя в фотометрируемые р-ры различные кол-ва Cr^{3+}. Содержание Al находят по калибровочному графику, построенному с применением р-ров, содержащих такие же кол-ва Cr, что и в анализируемой ЛС. Присутствие 500-кратных кол-в Ni, Co, Mn и W определению Al не мешает. Метод неприменим для определения Al в ЛС, содержащих Ti и V, вследствие невозможности устранить их мешающее влияние. А. Немодрук

64193. Пламенноспектрометрическое определение алюминия в стекле. Хегеман, Херт, Шмидт (Die falmmenspektrometrische Bestimmung von Aluminium im Glas. Hegemann Friedrich, Hert Walter, Schmidt Wolfgang), Glastechn. Ber., 1958, 31, № 3, 81—84 (нем.; рез. англ., франц.)

Метод основан на измерении интенсивности мол. излучения AlO при 484 *mμ* в водородно-кислородном пламени. Повышение чувствительности определения (в ~8 раз) достигнуто добавлением к анализируемым р-рам 4 об.% *н*-бутанола. Другие испытанные органич. р-рители (ацетон, метанол, этанол, *н*-пропанол) оказались менее эффективными. Определяемая конц-ия Al 4—350 γ/*мл* Al_2O_3. Катионы Na^+, K^+, Ca^{2+} и Fe^{3+} могут присутствовать лишь в незначительных конц-иях, так как они завышают результаты определения Al. Ошибка > 1% получается, напр., в присутствии в анализируемом р-ре 0,3 γ/*мл* Na_2O и K_2O и 0,2 γ/*мл* CaO, если конц-ия Al_2O_3 34 γ/*мл*, и в присутствии 2 γ/*мл* Na_2O, K_2O и CaO, если конц-ия Al_2O_3 340 γ/*мл*. Al от указанных мешающих катионов отделяют осаждением аммиаком. Определение Al в присутствии Fe^{3+} возможно в том случае, если соотношение $Fe_2O_3 : Al_2O_3 \leqslant 1 : 15$. При определении Al 500 *мг* анализируемого стекла растворяют в смеси HF и $HClO_4$ и остаток после выпаривания растворяют в 20 *мл* 18%-ной HCl. Полученный р-р разбавляют водой до 500 *мл* при добавлении 20 *мл* *н*-бутанола и фотометрируют, сравнивая с двумя стандартными р-рами, содержащими *н*-бутанол и HCl в той же конц-ии, а Al в конц-ии большей и меньшей, чем в анализируемом р-ре. Относительная ошибка определения ±1%. Н. Полуэктов

64194. Определение галлия в минералах при помощи родаминового фотометрического метода. Салтыкова В. С., Фабрикова Е. А., Ж. аналит. химии, 1958, 13, № 1, 63—65 (рез. англ.)

Описан метод определения Ga без предварительного отделения от сопутствующих элементов, основанный на экстрагировании хлоргаллата родамина Б смесью (1 : 3) эфира и бензола и последующем сравнении окраски экстракта со стандартом. 0,25 *г* боксита или силиката сплавляют с 1 *г* Na_2CO_3 в течение 10 мин. при 1000°, плав выщелачивают, нейтрализуют соляной к-той, выпаривают досуха, смачивают 5 каплями конц. HCl, растворяют в 25 *мл* воды, разбавляют до 50 *мл* соляной к-той (уд. в. 1,19), отстаивают и помещают 2 *мл* полученного р-ра в пробирку для колориметрирования. При анализе сульфидных минералов (сфалериты, пириты, галениты и др.) 0,1—1 *г* пробы растворяют в 10—15 *мл* конц. HCl при кипячении и добавлении по каплям H_2O_2, р-р выпаривают досуха, остаток растворяют в 6 н. HCl, разбавляют соляной к-той до 25 *мл* и отбирают для колориметрирования 2 *мл* полученного р-ра. В случае чистых сфалеритов и галенитов пробу минерала кипятят 5—10 мин. с 17—20 *мл* 6 н. HCl и остывший р-р разбавляют 6 н. р-ром HCl до 25 *мл*. Для получения цветной шкалы в колориметрич. пробирки помещают стандартный р-р Ga в 6 н. HCl (0,2—10 γ Ga), разбавляют до 2 *мл* 6 н. р-ром HCl, прибавляют 0,5 *мл* 20%-ного р-ра $TiCl_3$ и 0,5 *мл* HCl (уд. в. 1,19), выдерживают 5 мин., прибавляют 0,4 *мл* 0,5%-ного р-ра родамина В в 6 н. HCl, 1,5 *мл* C_6H_6 и 0,5 *мл* эфира и встряхивают 1,5—2 мин. После разделения слоев сравнивают окраску бензольно-эфирного слоя стандартных и анализируемых р-ров. При содержании > 200 *мг/мл* Fe используют 1 *мл* анализируемого р-ра, 1 *мл* р-ра $TiCl_3$ и 1 *мл* HCl. Для приготовления стандартного р-ра Ga растворяют 0,1 *г* металла в 10 *мл* царской водки, выпаривают досуха, дважды упаривают с HCl и разбавляют 6 н. р-ром HCl до 100 *мл*. Метод пригоден для определения 0,0001—0,1% Ga в указанных выше минералах с ошибкой 15—10%. А. Зозуля

64195. Электролитическое определение индия. Терри, Тхабит (The electrolytic determination of indium. Terrey H., Thabit J.), J. Chem. Soc., 1958, March, 1303 (англ.)

Установлено, что при электролитич. осаждении In ранее описанными методами (Thiel, Z. anorg. Chem., 1904, 39, 119; Kellock, Smith, J. Amer. Chem. Soc., 1910, **32**, 1248; Dennis, Geer, J. Amer. Chem. Soc., 1904, 26, 438) Pt-катод в процессе электролиза покрывается Pt-чернью; кроме того, все эти методы весьма продолжительны (в некоторых случаях для осаждения 0,1 *г* In требуется ~ 5 час.). Разработана быстрая методика электролитич. осаждения In из слабокислого р-ра с использованием Pt-катода, защищенного от вредного воздействия предварительным покрытием медью. К анализируемому р-ру прибавляют достаточное для защиты Pt-электрода кол-во р-ра $CuSO_4$ (10 *мл* р-ра $CuSO_4$, содержащего 15 *мг* Cu), полученный р-р сначала подщелачивают с помощью NaOH или NH_4OH, а затем подкисляют с помощью HCOOH до исчезновения синей окраски и растворения колл. осадка и осаждают сначала Cu при потенциале ~ 2 *в*, а затем In при силе тока 4—5 *а*. Конец осаждения In определяют, подвергая свежую поверхность омедненного Pt-катода действию электролитич. р-ра. По окончании электролиза электроды под током промывают сначала несколько раз водой, а затем абс. спиртом, сушат при 110—120°, охлаждают и взвешивают. Для растворения электролитич. осадка используют HNO_3. При точном соблюдении указанных условий электролиза электролитич. осадок имеет серебристо-белый цвет, а повышение потенциала ранее полного осаждения Cu дает темноокрашенные осадки. Ф. Суданов

64196. **О разделении редкоземельных элементов при помощи этилендиаминтетрауксусной кислоты. VII. Циклический процесс для разделения редкоземельных элеметов цериевой группы. Брунисхольц, Каэн** (Sur la séparation des terres rares à l'aide de l'acide éthylènediamine-tétraacétique. VII. Procédé en cycle pour le fractionnement des terres cériques. Brunisholz G., Cahen R.), Helv. chim. acta, 1958, 41, № 2, 460—467 (франц.; рез. англ.)

В результате изучения изотермы растворимости при 0° в системе $NH_4[LaY]—NH_4[SmY]—H_2O$, где Y — остаток этилендиаминтетрауксусной к-ты, установлено выделение α-фазы, представляющей собой смешанные кристаллы $NH_4[(Sm, La)Y]\cdot 8H_2O$, и β-фазы состава $NH_4[(La, Sm)Y]\cdot 3H_2O$ (см. сообщение VI, РЖХим, 1958, 60197). α-Фаза дает р-ры с неустойчивым насыщением, которые могут пересыщаться β-фазой. На этом основан новый метод кристаллизации обеих фаз при одной и той же т-ре. Однако ввиду способности β-фазы к пересыщению, из р-ра можно выделить одну только α-фазу, после отделения которой кристаллизуют β-фазу. К маточному р-ру снова добавляют разделяемую смесь и кристаллизацию повторяют. Маточный р-р необходимо периодически сменять, поскольку в нем постепенно накапливаются примеси и продукты разложения H_4Y. Избыток H_4Y значительно повышает растворимость смешанных солей и затрудняет кристаллизацию α-фазы. Поэтому состав р-ра, из которого производится кристаллизация, необходимо контролировать титрованием. Метод циклич. кристаллизации применим для фракционирования смесей, содержащих La, Pr, Nd и Sm. Н. Полянский

64197. **Определение свинца в цирконах. Сайар, Шейблинг, Э** (Détermination de la teneur en plomb des zircons par l'analyse spectrale quantitative. Saillard Nicole, Scheibling Gaston, Hee Arlette), Bull. Serv. carte géol. Alsace et Lorraine, 1957, 10, № 2, 28—31 (франц.)

Описан спектральный метод определения Pb в цирконах, применимый при определении возраста гранитов. Для анализа могут быть использованы 2 серии эталонов: 1) измельченную SiO_2 смешивают с таким кол-вом PbO, чтобы получить конц-ию Pb $1\cdot10^{-4}$—$1\cdot10^{-1}$%; 2) к смеси SiO_2 и ZrO_2 в том же соотношении, в котором они входят в цирконы, добавляют PbO в таком кол-ве, чтобы получить конц-ию Pb $2\cdot10^{-5}$—$1\cdot10^{-1}$%. Обе серии эталонов дают одинаковые результаты. Спектры возбуждают между графитовыми электродами в дуге постоянного тока при 9 *а*. В кратер катода вводят 12,5 *мг* образца и 37,5 *мг* смеси из Na_2CO_3 и $Bi(NO_3)_3\cdot H_2O$; Bi вводят в эталоны и пробы в соотношении 0,5 : 1000. Спектры эталонов и проб фотографируют на спектрографе ARL с дифракционной решеткой на 960 штрихов на 1 *мм* при ширине щели 60 μ, межэлектродном промежутке 5 *мм* и времени экспозиции 30 сек. Аналитич. линии (в А): Pb 2833 — Bi 2898 и Pb 2833 — Bi 2938. Т. Гуревич

64198. **Уточнение методов определения свинца в свинцовых концентратах. Гурьев С. Д., Зайчикова Л. Б., Иоффе В. П., Сараева Н. Ф., Лутченко Н. Н.**, Сб. научн. тр. Гос. н.-и. ин-т цветн. мет., 1958, № 14, 9—20

Проверены и применены к анализу Pb-концентратов следующие титриметрич. методы определения Pb: молибдатный и 2 варианта хроматного (азотнокислотный и бариево-хроматный). Изучено влияние Ba (присутствующего в форме барита) и Ca на результаты определения Pb. Установлено, что при осаждении 100—200 *мг* Pb присутствие до 2% Ba (3% барита) и до 75 *мг* Ca не влияет на точность определения Pb молибдатным методом; при бо́льшем содержании Ba и Ca результаты определения Pb соответственно занижены и завышены. Присутствие до 50 *мл* кварца или до 100 *мл* гелеобразной SiO_2 не мешает определению Pb. Присутствие 6—9 *мг* SO_4^{2-} (2—3% при навеске 0,3 *г*) не оказывает влияния на результаты хроматного метода определения Pb. Показана возможность устранения влияния SO_4^{2-} добавлением Ba по методике В. Т. Сочеванова и М. А. Понемунской (Методы определения свинца в рудах. Госгеологоиздат. 1952, стр. 25); при содержании 100—200 *мг* Pb добавлением 0,5 *г* $BaCl_2\cdot 2H_2O$ при разложении образца устраняется влияние 30—45 *мг* SO_4^{2-} (10—15% при навеске 0,3 *г*). При содержании > 15% SO_4^{2-} указанный прием не устраняет влияния SO_4^{2-}, и результаты определения Pb получаются заниженными. Азотнокислотный вариант хроматного метода определения Pb применим к анализу концентратов, содержащих до 15% SiO_2, 8% As и 3% SO_4^{2-}. При содержании 3—15% SO_4^{2-} применим бариево-хроматный вариант. Оба изученных метода (молибдатный и хроматный) дают результаты, воспроизводимые с относительной ошибкой от ±0,2 до ±1% при содержании 20—75% Pb. Р. Моторкина

64199. **Применение полярографии при фазовом анализе руд и продуктов их обогащения на соединения свинца. Солнцев Н. И., Чудина Р. И.**, Сб. научн. тр. Гос. н.-и. ин-т цветн. мет., 1958, № 14, 80—92

Описана методика полярографич. определения всех форм Pb в соответствии со схемой фазового анализа руд и продуктов обогащения на соединения Pb. Состав р-рителей, избирательно переводящих в р-р отдельные формы Pb, и полярографич. фонов (в скобках) при определении различных форм Pb следующий. Общее содержание Pb: 10 *мл* HCl (уд. в. 1,19) на 0,5—1 *г* руды (0,5 *мл* 5%-ного р-ра $FeCl_3$ + HCl, 1 : 3, до 100 *мл*); Pb англезита: 100 *мл* 4,3 *М* NaCl на 1—2 *г* руды (10 *г* NaCl + 10 *мл* HCl, уд. в. 1,19 + вода до 100 *мл*; Pb церуссита: 100 *мл* 2 *М* CH_3COONH_4, содержащего 2% CH_3COOH на весь остаток после выщелачивания англезита (12 *г* CH_3COONH_4 + 2 *мл* 80%-ной CH_3COOH + вода до 100 *мл*); Pb крокоита и вульфенита: 100 *мл* 0,5 *М* NaOH и 50 *мл* 0,6 *М* CH_3COONH_4 (последовательная обработка) на весь остаток после выщелачивания церуссита (2 *г* NaOH + 1 *г* CH_3COONH_4 + 100 *мл* воды — для вульфенита; 0,8 *г* NaOH + + вода до 100 *мл* — для крокоита; 20 *г* NaOH + 2 *г* CH_3COONH_4 + 0,5 *г* Na_2SO_3 + вода до 100 *мл* или 0,05 *г* аскорбиновой к-ты + 2 *г* NaOH + вода до 100 *мл* — для вульфенита и крокоита); Pb пироморфита и ванадинита: 100 *мл* 4,3 *М* NaCl, подкисленного соляной к-той, на весь остаток после выщелачивания крокоита и вульфенита (10 *г* NaCl + 2 *г* NaOH + вода до 100 *мл*); Pb пироморфита, миметезита, крокоита и вульфенита: 100 *мл* 4,3 *М* NaCl, подкисленного соляной к-той, на весь остаток после выщелачивания церуссита (10 *г* NaCl + 0,5 *мл* 5%-ного р-ра $FeCl_3$ + 9 *мл* HCl, уд. в 1,19 + вода до 100 *мл* — для пироморфита, миметезита, крокоита и вульфенита; 10 *г* NaCl + 2 *г* NaOH + вода до 100 *мл* — для ванадинита, пироморфита и миметезита; 20 *г* NaOH + 2 *г* CH_3COONH_4 + 0,5 *г* Na_2SO_3 + вода до 100 *мл* или 0,05 *г* аскорбиновой к-ты + 2 *г* NaOH + + вода до 100 *мл* — для крокоита, ванадинита, пироморфита и миметезита); Pb галенита: 100 *мл* 4,3 *М* NaCl, содержащего 0,2 *моль/л* $FeCl_3$, на весь остаток после выщелачивания кислым 4,3 *М* р-ром NaCl (10 *г* NaCl + 24 *г* $FeCl_3$ + 10 *мл* HCl, уд. в. 1,19 + вода до 100 *мл*); Pb биверита, бедандита и плюмбоярозита: остаток после выщелачивания галенита сушат, озоляют, прокаливают в фарфоровом тигле при 400—500° и растворяют в 10 *мл* HCl, уд. в. 1,19 (0,5 *мл* 5%-ного р-ра $FeCl_3$ + HCl, 1 : 3 до 100 *мл*). Описанная методика дает достаточно точные результаты и сокращает продолжительность фазового анализа в ~2 раза по сравнению с хим. методом. Р. Моторкина

64200. Фотометрическое определение титана экстрагированием в форме трибутиламмонийтитансульфосалицилата. Циглер, Глемзер, Бекман (Die photometrische Bestimmung des Titans durch Extraktion als Tributyl-ammonium-Titan-Sulfosalicylat. Ziegler Max, Glemser Oskar, Baeckmann Adolf von), Z. analyt. Chem., 1958, **160**, № 5, 324—332 (нем.)

К $\sim$25 *мл* анализируемого р-ра, содержащего 10—200 γ Ti, прибавляют 2 *мл* 20%-ного р-ра сульфосалициловой к-ты, разбавляют водой до $\sim$50 *мл*, прибавляют 10 *мл* ацетатного буферного р-ра с pH 4,0—4,1 (100 *г* $CH_3COONa \cdot 3H_2O$, 200 *мл* CH_3COOH и 750 *мл* воды), 5 *мл* 50%-ного р-ра три-*н*-бутиламмонийацетата, 5 *мл* $CHCl_3$ и сильно встряхивают в течение 1 мин. Через 10—15 мин. после разделения слоев органич. фазу отделяют, к водн. р-ру прибавляют 2,5 *мл* р-ра три-*н*-бутиламмонийацетата, 3 *мл* $CHCl_3$ и вторично экстрагируют. Оба экстракта соединяют, разбавляют хлороформом до 10 *мл* и фотометрируют при 400 *мμ*. Присутствие $\leqslant$ 50-кратного кол-ва Fe^{3+} определению Ti не мешает. При больших кол-вах Fe^{3+} его предварительно восстанавливают с помощью $Na_2S_2O_3$ в присутствии $NaHSO_3$, добавляемого для связывания выделяющейся S; в этом случае возможно определение Ti в присутствии $\leqslant$ 12 000-кратного кол-ва Fe. Установлены предельно допустимые кол-ва других ионов: присутствие 5000-, 6000-, 2500-, 20 000, 2500-, 50 000-, 2500-, 5000-, 40- и 1000-кратных кол-в Ni^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Cr^{3+}, Cd^{2+}, Al^{3+}, Ca^{2+} Cu^{2+}, Vo^{2+} и Pb^{2+} соответственно не мешает определению Ti. Для устранения мешающего влияния MoO_4^{2-} его отделяют экстрагированием; PO_4^{3-} и F^- маскируют солями Ca и Fe^{3+}.

А. Немодрук

64201. Микроопределение циркония в сернокислых растворах при помощи пирокатехинового фиолетового. Янг, Френч, Уайт (Microdetermination of zirconium in sulfuric acid solutions with pyrocatechol violet. Young J. P., French J. R., White J. C.), Analyt. Chem., 1958, **30**, № 3, 422—425 (англ.)*

Описан фотометрич. метод определения Zr при помощи красителя пирокатехинового фиолетового (I). Изучено светопоглощение окрашенного в синий цвет комплекса Zr с I (максимум светопоглощения находится при 650 *мμ*), а также его состав (Zr : I = 1 : 2). При определении Zr к $\sim$ 15 *мл* анализируемого р-ра добавляют конц. H_2SO_4 до конц-ии 5 *мМ*, 1 *мл* 4%-ного р-ра тиогликолевой к-ты, 2 *мл* 0,6%-ного р-ра желатины, 1 *мл* 0,05%-ного водн. р-ра **I**, 5 *мл* 30%-ного р-ра CH_3COONa и 7 *M* NH_4OH до pH 5,1, разбавляют водой до 25 *мл* и фотометрируют при 650 *мμ*, используя в качестве р-ра сравнения р-р, содержащий все реактивы, кроме Zr. Закон Бера соблюдается до конц-ии Zr 2 γ/*мл*. Мол. коэф. экстинкции при 650 *мμ* равен 32 600. Детально изучено влияние конц-ии SO_4^{2-}, CH_3COONa и посторонних ионов; установлены их допустимые конц-ии. Присутствие Ni^{2+}, Cr^{3+}, La^{3+}, U(6+), 10-кратного кол-ва Th^{4+}, до 5 *мг-экв* Cl^-, ClO_4^-, NO_3^-, BO_3^{3-} не мешает определению Zr; цитрат, тартрат, $C_2O_4^{2-}$, F^-, Al^{3+}, Ti^{4+}, V(4+), Mo(6+), Fe^{2+} и Fe^{3+} необходимо удалять. Влияние Fe устраняют добавлением тиогликолевой к-ты или предварительным отделением электролизом с Hg-катодом.

Р. Моторкина

64202. Титриметрическое определение молибдена. Вейнер, Борисс (Die maßanalytische Bestimmung des Molybdäns. Weiner R., Boriss P.), Z. analyt. Chem., 1958, 160, № 5, 343—351 (нем.)

Ранее описанный метод определения MoO_4^{2-} титрованием р-ром $AgNO_3$ (Spacu P., Bull. Soc. Stiințe Cluj, România, 1935, 8, 317) улучшен путем проведения титрования при pH (ацетатный буферный р-р), обеспечивающем миним. растворимость Ag_2MoO_4. К анализируемому р-ру прибавляют 0,5 *г* $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ и при энергичном перемешивании титруют 0,1 н. р-ром $AgNO_3$. Конец титрования определяют потенциометрически, применяя Ag-проволоку в качестве индикаторного электрода. Скачок потенциала вблизи точки эквивалентности выражен нечетко и составляет $\sim$60 *мв*. При титровании 10 *мл* 0,05 *M* р-ра молибдата ошибка $\leqslant$ 1,8%. Прибавление C_2H_5OH (50% от общего объема анализируемого р-ра) приводит к более резкому скачку потенциала в конце титрования; ошибка определения MoO_4^{2-} в этом случае $\leqslant$ 1,1%. Более точные результаты получаются при определении MoO_4^{2-} восстановлением MoO_4^{2-} до Mo(5+) в Ag-редукторе с последующим титрованием Mo(5+) р-ром $K_2Cr_2O_7$. Ag-редуктор (диам. 20 *мм*, высота 180 *мм*) промывают горячей 2 н. HCl (100 *мл*), пропускают через него $\sim$ 50 *мл* нагретого до 80° анализируемого р-ра, содержащего 200—300 *мг* MoO_3, со скоростью 5—10 *мл*/*мин* и промывают горячей 2 н. HCl (100 *мл*). К полученному р-ру прибавляют 3—4 *мл* конц. H_3PO_4 для ускорения окисления Mo(5+) до Mo(6+), 4 капли 0,2%-ного р-ра дифениламина в конц. H_2SO_4 (в качестве индикатора), нагревают до 40—50° и титруют 0,1 н. р-ром $K_2Cr_2O_7$ до неисчезающей голубой окраски р-ра. Ошибка $\leqslant$ 0,80%.

А. Немодрук

64203. Кинетические методы количественного анализа. Сообщение 4. Определение малых количеств вольфрама. Яцимирский К. Б., Ригин В. И., Ж. аналит. химии, 1958, **13**, № 1, 112—115 (рез. англ.)

Описан новый высокочувствительный метод определения W, основанный на использовании каталитич. влияния вольфрамата на р-цию окисления J^- перекисью водорода. Для приготовления калибровочного графика в мерную колбу емк. 50 *мл* помещают р-ры HCl, KJ, Na_2WO_4 и крахмала, перемешивают, прибавляют H_2O_2 (включают секундомер в момент прибавления последней), разбавляют до метки водой, тщательно перемешивают (конц-ии реактивов в *моль*/*л* в конечном объеме р-ра соответственно равны: HCl 0,100, KJ $5{,}00 \cdot 10^{-4}$, H_2O_2 $1{,}00 \cdot 10^{-3}$, Na_2WO_4 $5{,}00 \cdot 10^{-8}$—$5{,}0 \cdot 10^{-7}$) и через равные промежутки времени фотометрируют полученный р-р со светофильтром КС-14 (24—25°). Строят сначала графики оптич. плотность — время (получают прямые различного наклона), а затем на основе полученных результатов строят график зависимости тангенса угла наклона прямых от конц-ии WO_4^{2-} (последний график используют как калибровочный). Для определения WO_4^{2-} готовят аналогичную реакционную смесь, используя анализируемый р-р вместо стандартного р-ра WO_4^{2-}, фотометрируют, строят график оптич. плотность — время и по тангенсу угла наклона определяют конц-ию WO_4^{2-}. Описанным методом определена растворимость H_2WO_4 в 1 н. HCl и растворимость $HgWO_4$ в воде (25 ± 0,05°); полученные значения соответственно равны $(1{,}0 \pm 0{,}1) \cdot 10^{-4}$ и $(2{,}2 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-6}$ *моль*/*л*. Миним. открываемая конц-ия WO_4^{2-} $\sim$ $2 \cdot 10^{-9}$ *моль*/*л*. Ур-ние скорости р-ции $d[J_2]/d\tau = \varkappa \cdot c_{J^-} \cdot c_{H_2O_2} \cdot c_W$, где $\varkappa$ — каталитич. коэф. (для 0,1 *M* р-ра к-ты $\varkappa = 1{,}0 \cdot 10^8$; время в минутах, конц-ия в *моль*/*л*), c_{J^-}, $c_{H_2O_2}$, c_W — конц-ии J^-, H_2O_2 и WO_4^{2-} соответственно. На скорость р-ции не влияют Ca, Mg, Al, Zn, Ni, Co и Mn; Cu^{2+} ускоряет, а PO_4^{3-}, Pb, Hg и Cd замедляют р-цию; F^-, SiO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, AsO_4^{3-}, цитрат и тартрат полностью подавляют каталитич. действие W(6+). Сообщение 3 см. РЖХим, 1956, 78456.

А. Зозуля

64204. Органические соосадители. Сообщение 8. Соосаждение урана при его определении в морской воде. Кузнецов В. И., Акимова А. А., Ж. аналит. химии, 1958, **13**, № 1, 79—82 (рез. англ.)

Описан метод концентрирования U из морской воды, основанный на соосаждении U с осадком малорастворимого роданида метилового фиолетового с одновременным отделением от растворенных солей. К 1 *л* морской воды прибавляют 9 *мл* конц. HCl, выдерживают 2—3 часа, прибавляют 25 *мл* 40%-ного р-ра NH_4SCN, перемешивают и по каплям при размешивании в течение 20 мин. вводят 50 *мл* 2%-ного водн. р-ра метилового фиолетового (I). Спустя 1 час черный осадок отфильтровывают через бумажный фильтр, смоченный промывным р-ром (к 400 *мл* воды добавляют $\sim$ 2—3 *мл* конц. HCl, 1 *г* NH_4SCN, $\sim$ 2 *мл* 2%-ного р-ра I), осадок дважды промывают тем же промывным р-ром, помещают в фарфоровый тигель, подсушивают, смачивают несколькими каплями H_2SO_4 (1 : 1), медленно озоляют при 600° и в полученном остатке определяют U. Этим методом удается количественно концентрировать U из р-ров с разбавлением до $1:10^{10}$ (0,1 γ/*л* U). Частичное или полное соосаждение совместно с U элементов, образующих комплексные роданидные анионы (Hg, Ag, Bi, Zn, Cd, Mo и др.) не мешает последующему определению U. Захват прочих элементов существенно уменьшается при добавлении комплексона III. Загрязнение железом устраняют переводом Fe в Fe(2+) добавлением аскорбиновой к-ты. Осадок роданида I соосаждает U настолько эффективно, что описанный метод можно использовать для очистки применяемых препаратов от следов U. Метод использован при определении U в морской воде (Японское море, Тихий океан) и солевых р-рах, близких по составу к морской воде. Сообщение 7 см. РЖХим, 1957, 37913. А. Зозуля

64205. **Титриметрическое определение урана в присутствии железа. Десаи, Муртхи** (Volumetric determination of uranium in presence of iron. Desai M. W., Murthy T. K. S.), Analyst, 1958, **83**, № 984, 126—129 (англ.)

Описан метод, основанный на окислении предварительно восстановленного U(4+) с помощью $Fe_2(SO_4)_3$ и последующем йодометрич. определении избытка Fe^{3+} с использованием OsO_4 в качестве катализатора. Для определения Fe^{3+} р-р $NH_4Fe(SO_4)_2$ в конич. колбе разбавляют до $\sim$ 150 *мл* 5%-ной (по объему) H_2SO_4, прибавляют при размешивании 1 *г* твердого Na_2CO_3 и тщательно закрывают колбу. После полного растворения Na_2CO_3 к р-ру прибавляют 10 *г* твердого KJ и 2 капли р-ра OsO_4 (250 *г* OsO_4 в 100 *мл* 5%-ной H_2SO_4), закрывают колбу, размешивают до полного растворения KJ и выделившийся йод оттитровывают р-ром $Na_2S_2O_3$ в присутствии крахмала в качестве индикатора. Для определения U к анализируемому р-ру, содержащему $\sim$ 100 *мг* U_3O_8, прибавляют 2 *мл* конц. H_2SO_4, разбавляют водой до 50 *мл*, охлаждают и пропускают через редуктор Джонса, который промывают 4 раза порциями по 25 *мл* 5%-ной H_2SO_4. Через полученный р-р пропускают чистый воздух в течение 5 мин. для окисления U(3+), прибавляют определенное кол-во р-ра Fe^{3+} и избыток Fe^{3+} оттитровывают, как описано выше. Присутствие до 500 *мг* PO_4^{3-} (в пересчете на P_2O_5) определению Fe(3+) и U(4+) не мешает. Определению U не мешает также присутствие значительных кол-в NO_3^-. При попытке использовать вместо OsO_4 другие катализаторы ($H_2C_2O_4$, Cu_2J_2, Na_2MoO_4) удовлетворительных результатов не получено. Ошибка определения 70—140 *мг* V_3O_8 $\leqslant$ 0,6 *мг* U_3O_8. А. Зозуля

64206. **Спектрофотометрическое определение урана в растворах органических растворителей. Диздар, Обренович** (Spectrophotometric determination of uranium in organic-solvent solutions. Dizdar Z. I., Obrenović I. D., Miss), Analyst, 1958, **83**, № 984, 177—179 (англ.)

С целью более быстрого определения U в экстрактах, получаемых при извлечении U из природных в-в или из облученных материалов с помощью органич. р-рителей, предложено объединить 2 стадии многих аналитич. методик: стадию экстрагирования U из органич. фазы с использованием комплексообразующего реактива и стадию получения окрашенного р-ра (водн. фаза) с тем же реактивом. К аликвотной порции органич. р-рителя, содержащего U, прибавляют 2 *мл* NH_4OH (1 : 1) и 2 *мл* р-ра тиогликолята аммония (10 *мл* тиогликолевой к-ты разбавляют водой до $\sim$ 50 *мл*, нейтрализуют аммиаком и разбавляют водой до 100 *мл*) и перемешивают. После полного разделения фаз органич. слой полностью удаляют, а водн. слой разбавляют водой до 25 *мл* и определяют в нем U по ранее описанному методу (Davenport W. H., Thomason P. F., Analyt. Chem., 1949, **21**, 1093). Описанный метод использован для определения U в три-*н*-бутилфосфате (I), изобутилметилкетоне, этилацетате и диэтиловом эфире; ошибка определения $\leqslant$ 2,9% (наименьшая ошибка наблюдения для I; при определениях U в 30%-ном I ошибка не превышает 2,4%). В качестве разбавителей I изучены керосин, дибутиловый эфир, изопропиловый эфир, гексан, CCl_4 и др. Присутствие небольших кол-в неорганич. солей в органич. р-рителях не влияет на точность определения U. А. Зозуля

64207. **Полярографическое определение железа с применением сахарозы в качестве комплексообразующего реактива. Маноушек** (Polarographische Bestimmung des Eisens unter Verwendung von Saccharose als Komplexbildner. Manoušek O.), Collect. Czechosl. chem. communs, 1958, **23**, № 3, 394—401 (нем.)

См. РЖХим, 1958, 32186.

64208. **Хиноксалин-2,3-дитиол как фотометрический реактив. Определение никеля в аммиачных растворах. Скуг, Лай Мин-ган, Ферст** (Quinoxaline-2,3-dithiol as a colorimetric reagent. Determination of nickel in ammoniacal solutions. Skoog D. A., Lai Ming-Gon, Furst Arthur), Analyt. Chem,. 1958, **30**, № 3, 365—368 (англ.)

Описан метод фотометрич. определения Ni в форме окрашенного в розовый цвет комплекса с хиноксалин-2,3-дитиолом (I) (РЖХим, 1957, 11762) в аммиачной среде. Изучены условия проведения р-ции: влияние конц-ии NH_4OH и I, присутствие посторонних ионов, время приготовления I, а также устойчивость окраски и характер светопоглощения I и комплекса Ni с I. При определении Ni к анализируемому р-ру, содержащему 2—25 γ Ni, прибавляют 10 ± 0,5 *мл* конц. NH_4OH и $\sim$3 *мл* 0,02 *M* р-ра I (0,39 *г* I растворяют в 100 *мл* конц. NH_4OH или в 100 *мл* 96%-ного C_2H_5OH и фильтруют; аммиачный р-р I устойчив в течение трех дней, спирт. р-р I — в течение 8—12 час.), разбавляют водой до 25 *мл* и через 0,5 часа фотометрируют при 520 *мμ*, используя в качестве р-ра сравнения р-р, содержащий все реактивы, кроме Ni. Кол-во Ni находят по калибровочному графику, построенному с использованием $5 \cdot 10^{-5}$ *M* $NiSO_4$. Определению Ni мешает присутствие Co, Cu, Ag и Mn. Среднее отклонение результатов определения Ni при конц-иях 0,03—3 ч. на 1 млн. составляет 0,6%. Р. Моторкина

64209. **Спектрофотометрическое определение никеля в медно-никелевых сплавах. Сатклифф, Пик** (The spectrophotometric determination of nicklel in copper-nickel alloys. Sutcliffe G. R., Peake D. M.), Analyst, 1958, **83**, № 984, 122—125 (англ.)

Описан метод, заключающийся в последовательном фотометрировании р-ра анализируемой пробы в смеси HNO_3 и H_3PO_4 соответственно при 395 *мμ* (практически поглощают только соли Ni^{2+}) и 490 *мμ* (фон;

соли Ni $^{2+}$ и Cu^{2+} не поглощают совсем). При определении 5—11% Ni 0,06; 0,07; 0,08; 0,09; 0,10 и 0,11 *г* Ni (с добавкой Cu до общего веса 1 *г*) растворяют в 10 *мл* HNO_3 (1 : 1), прибавляют 30 *мл* H_3PO_4 и упаривают для удаления окислов N, охлаждают, разбавляют водой до ∼ 85 *мл*, прибавляют 2 *мл* 2%-ной (по объему) H_2O_2, кипятят 5 мин., охлаждают, разбавляют водой до 100 *мл*, фотометрируют последовательно при 395 и 490 *мμ* и полученную разницу в светопоглощении используют для построения калибровочного графика; в качестве р-ра сравнения используют 5%-ный р-р А (навеску Ni и Cu, рассчитанную так, чтобы суммарный вес Ni + Cu был 1 *г* в 100 *мл*, растворяют в 100 *мл* HNO_3, 1 : 1, прибавляют 300 *мл* H_3PO_4, упаривают до полного удаления окислов N, разбавляют водой до ∼ 800 *мл*, прибавляют 20 *мл* 2%-ной H_2O_2, кипятят 5 мин., охлаждают и разбавляют водой до 1 *л* при 20°). При определении Ni в Cu-Ni-сплаве отвешивают 1 *г* образца и далее продолжают анализ, как описано при построении калибровочного графика. При анализе сплавов, содержащих > 11% Ni, для сравнения используют бо́льшие кол-ва р-ра А. Метод проверен при анализе различных технич. сплавов, содержащих 1,5—30% Ni. Полученные результаты удовлетворительно согласуются с данными весового диметилглиоксимового метода (анализируемые сплавы содержали 0,1—1,4% Mn и 0,05—2,2% Fe). Продолжительность одного определения ∼ 30 мин. (при готовом калибровочном графике) вместо 3 час. при весовом методе.

А. Зозуля

64210. Применение хлора для растворения благородных металлов. Количественное определение микроколичеств платины, рутения и осмия. Уэстленд, Бимиш (Use of chlorine in the attack of noble metals. Quantitative recovery of micro amounts of platinum, ruthenium, and osmium. Westland A. D., Beamish F. E.), Analyt. Chem., 1958, **30**, № 3, 414—418 (англ.)

Для переведения в р-р микроколичеств Os, Ru и Pt применен метод сухого хлорирования. Чтобы предотвратить потери Os, ток Cl_2, прошедший через реакционную трубку (РТ), направляют в систему приемников, содержащих HCl, насыщенную сернистым газом. Для предотвращения образования нерастворимых остатков Ru и Pt используют РТ, внутренняя поверхность которой покрыта расплавленным NaCl; в этом случае Ru и Pt полностью превращаются в растворимые хлориды. Фарфоровую лодочку с анализируемой пробой, покрытой слоем NaCl, вставляют в РТ. В 1-й приемник наливают 10 *мл* воды, в остальные 2 ресивера наливают конц. HCl. В РТ пропускают Cl_2 и устанавливают скорость тока Cl_2 1—3 *мл/мин*. В 1-й ресивер пропускают SO_2 и устанавливают скорость тока SO_2 5 *мл/мин*. РТ нагревают до 700—720° и оставляют при этой т-ре в течение нескольких часов. После охлаждения Cl_2 заменяют на N_2 и разъединяют установку. РРТ промывают разб. р-ром HCl, при необходимости нагревают в промывной жидкости, присоединяя промывную жидкость к р-ру в 1-м приемнике. Р-ры из 2-го и 3-го приемников объединяют, упаривают до нескольких *мл*, приливают к р-ру в 1-м приемнике, который присоединяют к дистилляционной установке, и кипятят при пониженном давлении (создаваемым водоструйным насосом) для удаления большей части SO_2. Затем Os, Ru и Pt определяют фотометрически. Описано поведение каждого из этих металлов при хлорировании.

Ф. Линкова

64211. Спектральное определение палладия в сплаве Дорэ. Томингас, Купер (Spectrographic determination of palladium in Dorè metal. Tomingas Nicolas, Cooper W. Charles), App. Spectroscopy, 1957, 11, № 4, 164—166 (англ.)

Разработан метод спектрального определения Pd в сплавах, содержащих 90—95% Ag, 5—10% Au, 0,3—0,8% Cu и $4,5 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-2}$% Pd. Установлено, что увеличение содержания Cu от 0,4 до 1% приводит к усилению интенсивности излучения аналитич. линий Pd 3421,24 и 3433,45 A. В результате градуировочный график для Pd, построенный в логарифмич. масштабе сдвигается параллельно при изменении конц-ии Cu. Поэтому определение Pd производят в зависимости от конц-ий Cu по градуировочным графикам, полученным для конц-ий Cu: 0,4, 0,6, 0,8 и 1,0%. Если конц-ия Cu в образце < 0,4%, то к образцу добавляют некоторое кол-во Cu, для чего в канал графитового электрода вносят кусочек Cu-проволоки. Сверху помещают 100 *мг* образца в виде стружки. Образец перед экспозицией спекают в королек в течение 30 сек. в разряде низковольтной искры (образец — анод) при 9,5 *а*, емк. 210 *μф* и самоиндукции 0,03 *мгн*. Спектры возбуждают при 30 сек. при тех же условиях с аналитич. промежутком 4 *мм* и фотографируют на спектрографе Е-492 при ширине щели 35 μ. Графики строят для интервала конц-ий Pd $4,5 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$% по линии Pd 3421 A, для $1 \cdot 10^{-1} - 5 \cdot 10^{-1}$% — по линии Pd 3433 A. Линией сравнения служит Ag 3469,2 A. Содержание Cu контролируют по линиям Cu 2961,16 — Ag 2929,3 A. Методика может быть использована для определения Pd в рудах и различных металлургич. продуктах при условии приведения образцов к описанному выше виду. Ошибка анализа ∼ 4%. Расхождение между результатами спектрального и полярографич. определений ⩽ 4%.

Б. Львов

64212. Спектрально-изотопное определение водорода в металлах. Зайдель А. Н. (Spectral-isotopic method for the determination of hydrogen in metals. Zaidel A. N.), Spectrochim. Acta, 1958, 10, № 4, 369—376 (англ.)

См. РЖХим, 1958, 24855.

64213. Определение водорода в магнии методом сожжения. Коделл, Норуиц (Determination of hydrogen in magnesium by combustion. Codell Maurice, Norwitz George), Analyt. chim. acta, 1958, 18, № 4, 265—269 (англ.)

Значительно улучшен ранее описанный метод определения Н в металлич. Mg сожжением в атмосфере O_2 с превращением всего Н в H_2O, улавливаемую в поглотительной трубке с ангидроном (Bobalek E. G., Shader S. O., Industr. and Engng Chem., 1945, 17, 544). Анализируемый образец сжигают в длинной фарфоровой лодочке или лодочке из Al_2O_3, вкладываемой в предохранительную трубку, благодаря чему вес сжигаемого образца увеличен с 2—3 *г* до 15 *г*. Предварительное прокаливание лодочки при 1100° и хранение ее в муфельной печи при ∼ 500°, а также применение стеклянной аппаратуры позволило снизить поправку на контрольный опыт до ⩽ 0,1 *мг*. Для получения возможности регулирования скорости сожжения и понижения т-ры в лодочке во избежание образования корки из MgO, затрудняющей поступление O_2 в образец внутри лодочки, применяют вместо O_2 смесь O_2 с Ar. Скорость пропускания O_2 снижена с ∼ 1000 до ∼ 250 *мл/мин*. Исключена возможность попадания H_2 из атмосферы после окончания сожжения. Для удаления H_2 и его соединений из смеси O_2 с Ar ее предварительно пропускают через колонку с CuO, нагретой до 800°, с последующим поглощением образующихся H_2O и CO_2 ангидроном и аскаритом. Ошибка результатов пяти параллельных определений Н в продажном магнии составляла 0,0017—0,00210%, в сублимированном Mg 0,006—0,0008%.

А. Немодрук

64214. Определение углерода в сталях комбинированным методом сожжения и кондуктометрии.

Булен (Dosage du carbone dans les aciers par combustion et conductimétrie. Boulin R.), Chim. analyt., 1958, 40, № 3, 72—76 (франц.)

Для оценки кол-ва CO_2, выделяющегося при сожжении пробы анализируемой стали в токе O_2, применен самопишущий прибор, измеряющий изменение электропроводности р-ра NaOH. При анализе использовали печь, пригодную для поддержания т-ры 1400°, и трубку для сожжения из муллита; анализируемую пробу помещали в пористую гильзу, которую вводили в лодочку. Для связывания продуктов сожжения S применяли гранулированный Ag_3VO_4. Для просасывания через систему O_2 (подаваемого со скоростью 3 *л/мин*) и отсасывания CO_2 пользовались спец. системой насосов, для измерения электропроводности — спец. измерительной ячейкой (Schmidts W., Baasch D., Description d'un appareil physico-chimique pour le dosage de très petites concentrations de gar carbonique. Opladen, 1954). Между электропроводностью 0,005 н. р-ра NaOH, изменяющейся за счет образования Na_2CO_3, и содержанием C наблюдается линейная зависимость лишь при 0—250 γ C. Поэтому производили фракционирование газа, поступающего из трубки для сожжения, и тем самым получали возможность вводить в измерительную ячейку $^1/_4$ или $^1/_{10}$ всего выделяющегося газа. Установлено, что при очистке O_2 при помощи колонки с аскаритом и ангидроном результат контрольного опыта составляет 1 γ/мин C. Метод применим для определения 0,010—0,100% C в сталях; продолжительность определения 4 мин. для обычных и 6 мин. для нержавеющих сталей. Описанный прибор с успехом использован также для изучения процессов сожжения различных сталей и для проверки пригодности ионообменых смол и Ag_3VO_4 для поглощения продуктов сожжения.

Т. Леви

64215. **Полярографическое определение окиси углерода.** Линхарт (Polarograficzne oznaczanie tlenku węgla. Linhart Karel), Chem. anal., 1957, 2, № 2, 187—192 (польск.; рез. русск., англ.)

На основе р-ции между J_2O_5 и CO разработан новый метод определения CO. Выделяющийся в результате этой р-ции йод поглощают р-ром KOH или NaOH и окисляют озоном в щел. среде до JO_3^-, который затем определяют полярографически. Изучено влияние т-ры на разложение J_2O_5, а также влияние H_2 на определение CO. Установлено, что самопроизвольное образование свободного йода частично зависит от чистоты J_2O_5 и частично от т-ры; для примененного автором P_2O_5 оптимальной т-рой является 110°. Установлено также, что H_2 реагирует с J_2O_5 и поэтому мешает определению CO.

J. Chodkowski

64216. **Определение азота в титане и его сплавах.** Ода, Савабэ (Oda Nakaaki, Sawabe Shigeji), Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1957, 25, № 12, 620—625, E-131 — E-132 (японск.; рез. англ.)

Изучены различные методы определения N. Установлено, что метод Кьельдаля, обычно используемый для анализа железа и стали, применим для определения N в титане и Ti-сплавах. Для растворения титана употребляют смесь разб. HCl (1 : 1) с несколькими *мл* 46%-ной HF; растворение производят в посуде из тугоплавкого стекла, снабженной пришлифованным холодильником. При сожжении вводят смесь конц. H_2SO_4, металлич. Se и $K_2S_2O_7$. В процессе дистилляции применяют р-р KOH, так как в этом случае результат контрольного опыта меньше, чем при употреблении р-ра NaOH. При объеме дистиллята 120 *мл* и содержании N в анализируемом образце < 0,05% продолжительность дистилляции в пределах 6—60 мин. не влияет на результаты анализа; весь NH_3 удаляется вместе с 70 *мл* дистиллята. В приемник рекомендуется вводить сильную к-ту. Описан прибор (приведена схема), в котором растворение и дистилляция производятся в одном и том же сосуде. При определении N к 5 *г* анализируемого образца добавляют HCl (1 : 1) и HF, нагревают до полного растворения образца, присоединяют парообразователь и при добавлении р-ра KOH отгоняют NH_3 в приемник с 0,01 н. HCl. После отбора 120 *мл* дистиллята избыток к-ты оттитровывают 0,01 н. р-ром NaOH. Коэф. вариаций результатов анализа составляет ~6%; продолжительность определения 40—50 мин.

Т. Леви

64217. **Микрокристаллоскопическая реакция на нитрат-ион при помощи 4-N-пиперидил-1-фенилбутена-2. Бабенко А. С., Домбровский А. В.,** Укр. хим. ж., 1958, 24, № 1, 99—102

4-N-пиперидил-1-фенилбутен-2 (I) образует с NO_3^-, J^-, SCN^-, $Fe(CN)_6^{3-}$ труднорастворимые характерные кристаллы в виде многолучевых звезд или пучков прямых игл, собранных в густые розетки. Соли первых трех анионов бесцветны, соль $Fe(CN)_6^{3-}$ желто-зеленого цвета (т. пл. 114—115, 116—116,5, 106—107, 108° соответственно). $Fe(CN)_6^{4-}$ образует с I бесцветный неясно кристаллич. осадок в виде очень мелких сросшихся квадратиков и четырехугольников. При открытии NO_3^- 1 каплю анализируемого р-ра смешивают на предметном стекле микроскопа с 1 каплей 10%-ного р-ра I в 60%-ной CH_3COOH и наблюдают образующиеся кристаллы. При открытии NO_3^- в присутствии SCN^-, J^-, $Fe(CN)_6^{3-}$ и $Fe(CN)_6^{4-}$ к 1 капле анализируемого р-ра прибавляют 1—2 капли насыщ. р-ра CH_3COOAg, отделяют осадок центрифугированием и далее поступают, как описано выше. При очень малой конц-ии NO_3^- 1 каплю анализируемого р-ра предварительно подсушивают, помещают вблизи сухого остатка 1 каплю р-ра I и стеклянной палочкой соединяют ее с пленкой сухого остатка; в присутствии NO_3^- образуются кристаллы в виде многолучевых звезд, розеток, а иногда в виде длинных пластинок. При открытии 2 γ~ NO_3^- с использованием описанного приема отделения мешающих ионов предельное соотношение $NO_3^- : SCN^- (J^-, Fe(CN)_6^{3-}) = 1 : 40$. Из большинства наиболее часто встречающихся ионов открытию NO_3^- мешают только $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^-, J^-, SCN^-, $Fe(CN)_6^{3-}$ и $Fe(CN)_6^{4-}$. Открываемый минимум (ОМ) NO_3^- 0,6 γ~ предельное разбавление (ПР) 1 : 1670. I можно использовать также для открытия SCN^-, J^- и $Fe(CN)_6^{3-}$; ОМ и ПР (в скобках) соответственно равны 0,4 γ~ (1 : 2500), 0,1 γ~ $(1 : 10^4)$, 0,1 γ~ $(1 : 10^4)$. Описаны некоторые кристаллооптич. константы полученных кристаллов (погасание, плеохроизм).

А. Зозуля

64218. **Контроль качества цинка и кислоты, предназначенных для ультрамикроопределения мышьяка. Сообщение 3. Быстров С. П., Бирюкова И. Н.,** Сб. научн. работ. Моск. фармацевт. ин-т, 1957, I, 117—124

Для определения As использован метод ГОСТ с ранее описанными небольшими изменениями (РЖХим, 1955, 14221). Фиксацию AsH_3 производили на бромно-ртутную бумажку, изготовленную по ГОСТ 4517—48 и закрепленную в патроне из пластмассы спец. конструкции. Конструкция патрона значительно проще прибора Еременко (РЖХим, 1956, 25492) и позволяет получать окрашенные пятна различного диаметра. При определении малых кол-в As применен «метод наслоения», состоящий в наслоении на одну и ту же бумажку окраски от AsH_3, получаемого за несколько аналогичных циклов восстановления As (окраску сравнивают со стандартом). Таким путем определяли суммарное содержание As в различных марках цинка и к-ты. Для раздельного определения

As определенное кол-во к-ты нейтрализовали водн. р-ром NH_3, очищенным перегонкой, к полученному р-ру прибавляли такое же кол-во той же к-ты, несколько капель р-ра $SnCl_2$, разбавляли водой до определенного объема и определяли содержание As по методу наслоения с таким же кол-вом Zn, какое было использовано при определении суммарного содержания As. Из двух полученных значений вычисляли содержание As отдельно в к-те и цинке. Описанными методами определено содержание As в цинке марки ЦВ (0,24 γ As в 5 *г* образца или $5 \cdot 10^{-6}$% As), в цинке марки ЦО и «цинке без мышьяка» (0,1 γ As в 5 *г* образца или $2 \cdot 10^{-6}$% As); в х. ч. HCl ГОСТ 3118—46 содержание As ~0,16 γ в 20 *г* образца или $8 \cdot 10^{-7}$% As. Сообщение 2 см. РЖХим, 1957, 54726. А. Зозуля

64219. Определение микрограммовых количеств мышьяка в угле и коксе. Крофорд, Палмер, Вуд (The determination of arsenic in microgram quantities in coal and coke. Crawford A., Palmer J. G., Wood J. H.), Mikrochim. acta, 1958, № 2, 277—294 (англ.; рез. нем., франц.)

При определении As в угле и коксе анализируемую пробу разлагают методом мокрого озоления, As переводят в р-р обработкой смесью HNO_3 и H_2SO_4, восстанавливают до As(3+) действием KJ и $SnCl_2$, отгоняют в форме AsH_3 при обработке смесью Zn + H_2SO_4, окисляют разб. р-ром J_2 до AsO_4^{3-}, связывают с $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ и после восстановления сульфатом гидразина фотометрируют при 835 *мμ* обычным образом. А. Зозуля

64220. Исследование производных капролактама. II. Реакции капролактама с ионами Bi^{3+}. Сикорская-Томицкая, Черепко (Badania nad pochodnymi kaprolaktamu. II. Reakcje kaprolaktamu z jonami Bi^{3+}. Sikorska-Tomicka Halina, Czerepko Kazimierz), Chem. anal., 1957, 2, № 2, 168—172 (польск.; рез. русск., англ.)

Установлено, что при прибавлении 5%-ного р-ра капролактама к водн. р-ру оранжево-желтого йодовисмутового комплекса, полученного в результате р-ции KJ (30%-ный р-р) с Bi^{3+} в среде HNO_3, образуется красно-оранжевый осадок комплексного соединения капролактама с вероятной ф-лой $(C_6H_{11}OH)_3 \cdot 2BiJ_3 \cdot 6HJ \cdot 20H_2O$, растворяющийся в 30%-ном KJ, ацетоне, 80%-ной CH_3COOH, C_2H_5OH, этилацетате и конц. к-тах (HCl, H_2SO_4, HNO_3), нерастворяющийся в эфире и плавящийся с разложением при 175—176°. Открываемый минимум 0,8 *мг* Bi в 5 *мл*. Чувствительность капельной (на бумаге) р-ции ~ 2 γ Bi. Открытию Bi мешает присутствие значительных кол-в Cu^{2+}, Fe^{3+}, Sb^{3+} и следовых кол-в CrO_4^{2-} и $Cr_2O_7^{2-}$; не мешают SO_4^{2-}, Cl^-, Sn^{2+}, Sn^{4+}, AsO_3^{3-} и AsO_4^{4-}. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 57242. J. Młodecka

64221. Определение висмута гравиметрическим, титриметрическим и фотометрическим методами. Иванютин М. И., Бусев А. И., Научн. докл. высш. школы. Химия и хим. технол., 1958, № 1, 73—78

Установлено, что диэтилдитиофосфорная к-та (I) количественно осаждает Bi(3+) из слабокислых р-ров в виде зеленовато-желтого осадка $[(C_2H_5O)_2PSS]_3Bi$ (II) с т. пл. 55° (растворимость II $1,4 \cdot 10^{-6}$ *моль/л*, произведение растворимости $1,04 \cdot 10^{-22}$). В присутствии тартратов (pH 9—13) или комплексона III (pH 9) I не осаждает Bi(3+). Тиомочевина (III) в слабокислых р-рах не маскирует Bi(3+). Чувствительность открытия Bi(3+) выражается предельным разбавлением 1 : 500 000 и открываемым минимумом 2 γ. При гравиметрич. определении Bi(3+) осаждают из слабокислого (HNO_3 или H_2SO_4) р-ра 1,2—1,5-кратным избытком Ni-соли I, осадок отфильтровывают через стеклянный фильтр № 2 или № 3, промывают водой и высушивают; фактор пересчета 0,2733. Bi(3+) можно также титровать визуально до прекращения помутнения от прибавления 1 капли р-ра Ni-соли I. Титрование Bi(3+) удобно производить в присутствии III (в точке эквивалентности желтый р-р и осадок приобретают зеленоватый оттенок). Определению Bi(3+) в присутствии III не мешает большинство элементов I—IV аналитич. групп; мешают Cl^-, большие кол-ва Ni^{2+}, Co^{2+}, Cr^{3+}; Fe^{3+} предварительно восстанавливают до Fe^{2+}; не мешают небольшие кол-ва Sb. Конец титрования можно определять потенциометрически с Pt-электродом, покрытым Hg; в этом случае определению 0,1 *г* Bi не мешают 1,5 *г* Ni, Mn, Cr, Al, Ba, Ca, Mg; мешает Fe^{3+}. При фотометрич. варианте II экстрагируют с помощью CCl_4 и полученный экстракт фотометрируют при 330 или 400 *мμ* (в 1-м случае мешают элементы, экстрагируемые в форме комплексов с I). При 400 *мμ* светопоглощение комплексов Pd и Cd с I практически равно нулю, светопоглощение комплексов Sb и Sn с I незначительно. Мешающее влияние Cu устраняют восстановлением до Cu(1+). Описанные методы использованы для определения Bi, Cu и Pb в обожженной пыли обогатительных фабрик. Полученные результаты удовлетворительно совпадают с данными заводск. лаборатории. А. Зозуля

64222. Новый метод определения сурьмы в медных сплавах. Мор (Eine neue Antimonbestimmung in Kupferlegierungen. Mohr Eberhard), Chem. Technik, 1958, 10, № 1, 34—35 (нем.)

Описан метод, основанный на растворении анализируемого сплава в смеси HNO_3 и H_2SO_4 и последующем титровании образующегося Sb^{3+} р-ром $KMnO_2$. 3—5 *г* сплава растворяют в 30—50 *мл* смеси HNO_3 и H_2SO_4 (25 *мл* конц. HNO_3, 125 *мл* воды и 50 *мл* конц. H_2SO_4). Р-р нагревают до прекращения выделения окислов N, прибавляют 5—7 *мл* конц. HCOOH (не содержащей примесей, реагирующих с $KMnO_4$) и кипятят (для полного разрушения NO_3^-) до начала кристаллизации $CuSO_4$. К остатку прибавляют 100 *мл* воды, 10 *мл* конц. HCl и конц. NH_4OH (для осаждения Sb^{3+}) до интенсивно голубой окраски р-ра. Осадок гидроокисей отфильтровывают и промывают горячей водой, смывают с фильтра водой в конич. колбу емк. ~ 500 *мл*, фильтр споласкивают 15 *мл* разб. HCl (1:1), прибавляют 10 *мл* р-ра $MnSO_4$ (200 *г* $MnSO_4 \cdot 4H_2O$, 1 *л* воды и 400 *мл* конц. H_2SO_4), являющегося катализатором, и титруют р-ром $KMnO_4$. При большом содержании Fe (черновая Cu) к анализируемому р-ру перед титрованием добавляют 2—5 *мл* конц. H_3PO_4. Продолжительность определения ~ 18 мин. Возможно также потенциометрич. окончание определения. Sn, Cu, Pb и Mn не мешают. Полученные результаты хорошо совпадают с данными, найденными с применением других известных методов (при определении (0,02—0,96% Sb максим. расхождение < 6%). А. Немодрук

64223. Полярографическое определение кислорода. Линхарт, Жагмен (Polarograficzne oznaczanie tlenu. Linhart Karel, Zagmen Jiři), Chem. anal., 1957, 2, № 2, 183—186 (польск.; рез. русск., англ.)

Разработан косвенный полярографич. метод определения O_2 в газах по уменьшению высоты волны Cr^{2+} в результате р-ции $4\,Cr^{2+} + O_2 + 4\,H^+ \rightarrow 4\,Cr^{3+} + 2\,H_2O$. Содержание O_2 x (в %) в анализируемом газе определяют по ур-нию $x = [(a - b)/(b - c)] \cdot [V_s/V_x] \cdot O_s$, где a — высота волны Cr^{2+} в р-ре $CrCl_2$, b — высота волны Cr^{2+} после р-ции с O_2 анализируемой пробы, c — высота волны Cr^{2+} после р-ции с O_2 стандартной пробы, V_s — объем стандартной пробы, V_x — объем анализи-

руемой пробы, O_3' — содержание O_2 (в %) в стандартной пробе. Описан аппарат для определения O_2.
J. Chodkowski

64224. **Определение кислорода в титане. Модифицированная аппаратура для метода вакуум-плавления и усовершенствованная методика платиновой ванны. Беннетт, Ковингтон** (Determination of oxygen in titanium. Modified vacuum fusion apparatus and platinum bath technique. Bennett S. J., Covington L. C.), Analyt. Chem., 1958, **30**, № 3, 363—365 (англ.)

Значительно усовершенствованы печь для плавления и устройство для введения анализируемых проб; улучшена аналитич. система. Эта усовершенствованная аппаратура в сочетании с методикой Pt-ванны позволяет упростить операции и проводить быстрое и надежное определение O в Ti, причем примеси Sn, Al, Mn, Cr, V, Ni, Fe, Zr и Mo не мешают анализу, что доказывается путем добавки к образцам сплавов Ti с 5% каждого из указанных металлов примеси TiO_2, содержащей 0,199% O.
Б. Анваер

64225. **Определение следовых количеств серы. Ноддак, Ноддак** (Über den Nachweis von Schwefelspuren. Noddack Walter, Noddack Ida), J. prakt. Chem., 1958, **5**, № 5-6, 274—281 (нем.)

Для определения следовых кол-в S в рудах, металлах и других в-вах предложен метод, основанный на выделении S в форме $BaSO_4$ на коллекторе, восстановлении $BaSO_4$ до BaS, превращении BaS последовательно в H_2S и Ag_2S и фотометрич. определении Ag_2S на фильтровальной бумаге. Анализируемый материал (1—50 *мг*) обрабатывают 5 *мл* соответствующего р-рителя (в случае руд и металлов — смесью конц. HCl и HNO_3), после 1-часового стояния нагревают до 60° и выпаривают на водяной бане досуха. Остаток растворяют в конц. HCl и снова выпаривают досуха. Затем остаток растворяют в 10 *мл* р-ра $BaCl_2$ (60 *г/л*), добавляют при нагревании 5 *мл* р-ра KHF_2 (5 *г/л*) и центрифугируют 30 мин. Прозрачный р-р сливают, а осадок BaF_2 — $BaSO_4$ промывают тем же р-ром $BaCl_2$ (10 *мл*) и вновь центрифугируют. Осадок сушат при 120° и нагревают в кварцевой трубке в токе H_2 в течение 20 мин. при 600°. В этих условиях $BaSO_4$ практически количественно превращается в BaS; при пропускании H_2 последовательно через трубки с $Pb(CH_3COO)_2$, с $CaCl_2$ и с P_2O_5 лишь 1% $BaSO_4$ (10^{-4} — 10^{-2} *мг*) превращается в BaO и H_2S. Охлажд. кварцевую трубку переносят в спец. прибор (приведена схема) и содержащийся в трубке BaS обрабатывают при 80° 10%-ной HCl; образующийся H_2S увлекается током N_2 (10 *мл/мин*) и проходит через р-р CH_3COOAg, образуя Ag_2S, осаждающийся на бумажном фильтре. При фотометрич. измерении кол-ва осажденного Ag_2S воспроизводимость результатов определения 10^{-4} *мг* S составляет ±5%. Для повышения чувствительности измерений предложен фотографич. способ, основанный на действии H_2S на слой фотоэмульсии, содержащей AgBr; чувствительность определения S в этом случае составляет $2 \cdot 10^{-10}$ — $1 \cdot 10^{-11}$.
Т. Леви

64226. **Определение сульфидов, сульфитов и тиосульфатов при их совместном присутствии. Крешков А. П., Сенецкая Л. П.,** Научн. докл. высш. школы. Химия и хим. технол., 1958, № 1, 68—72

Описан метод фотометрич. определения S^{2-} в присутствии $S_2O_3^{2-}$ и SO_3^{2-} без их предварительного разделения, основанный на появлении красной окраски при взаимодействии S^{2-} с ртутно-дифенилкарбазоновым комплексом (I). К 1—2 *мл* анализируемого р-ра (0,1—1 *мг/мл* S^{2-}) прибавляют по каплям водн. суспензию I (к 30 *мл* р-ра $Hg(NO_3)_2$ с конц-ей 10 *мг/мл* Hg прибавляют 20 *мл* 1%-ного спирт. р-ра дифенилкарбазона, осадок отфильтровывают, тщательно отмывают от Hg, растирают в ступке с 5 *мл* воды и прибавляют к полученной суспензии 1 *мл* 0,5%-ного р-ра желатины и 50 *мл* воды) до отрицательной р-ции на S^{2-} по нитропруссиду: на фильтровальную бумагу наносят 1 каплю исследуемого р-ра, 1 каплю 1 н. NaOH и рядом 1 каплю р-ра нитропруссида; в присутствии S^{2-} появляется малиновая окраска. К полученному р-ру прибавляют 5 *мл* р-ра Na_2S (1 *мг/мл* S^{2-}), разбавляют до 100 *мл* 1,2—1,5 н. р-ром NaOH и фотометрируют с зеленым светофильтром (немедленно при использовании свежеприготовленного р-ра I и спустя 40 мин., если давность приготовления I более суток). Описанный метод достаточно точен, быстр и может быть использован в качестве экспресс-метода для определения растворимых сульфидов и сульфидной S в минералах, рудах, металлах, сплавах и других материалах.
А. Зозуля

64227. **Спектральный метод определения селена. Роккенбауэр, Бранденштейн** (Eine Methode zur spektrographischen Bestimmung von Selen. Rockenbauer W., Brandenstein M.), Z. analyt. Chem., 1958, **160**, № 2, 104—108 (нем.)

Описан метод определения Se в сульфидных рудах при возбуждении спектра в двойной дуге (Shaw D. M. и др., Spectrochim. acta, 1950, **4**, 233). Тонко растертую пробу руды 1 *г* набивают в углубление спец. угольного электрода, изготовленного по Аренсу. Спектры фотографируют на спектрографе Q—24 с 3-ступенчатым ослабителем при 10 *а* постоянного тока и экспозиции 40 сек. на пластинках Ильфорд Q2, чувствительных в области 2000—2100 A; ширина щели 0,01 *мм*. Чистый пирит смешивают с Se для получения эталонов в области конц-ий $1 \cdot 10^{-1}$ — $1 \cdot 10^{-4}$%. Градуировочные графики строят в координатах: ΔS, $\lg C$. Анализ производят визуально или с применением микрофотометра. Аналитич. линии: Se 2074,79 A при 0,01%, Se 2062,79 A при 0,001% и Se 2039,85 A при 0,0003%. Линия сравнения — S 2170,48 A. Ошибка анализа, равная ±(10—15%), близка к ошибке хим. метода.
Т. Гуревич

64228. **Прямое определение селенита с помощью феррицианида калия. Шоймоши** (Direct determination of selenite by means of potassium ferricyanide. Solymosi F.), Avta phys. et chem. Szeged, 1957, **3**, № 1—4, 112—117 (англ.)

См. РЖХим, 1958, 32194.

64229. **Микроопределение хлоридов. Зутер, Хадорн** (Mikrobestimmung von Chlorid. Suter H., Hadorn H.), Z. analyt. Chem., 1958, **160**, № 5, 335—343 (нем.)

Метод определения Cl в чистом селене (Iwantscheff G., Z. analyt. Chem., 1951, **133**, 447) переработан для микроопределения Cl^- в водн. р-рах. 6 *мл* р-ра, содержащего 20—55 γ Cl^- (в пересчете на Cl), помещают в фильтровальную трубку Аллина (тип 15 G4), прибавляют 1 *мл* 0,01 н. $AgNO_3$ и перемешивают. Через 3 мин. образующийся осадок AgCl отфильтровывают, промывают 6 раз водой по 1 *мл*, смачивают четырьмя каплями 50%-ного р-ра NaOH, прибавляют 0,5 *мл* 0,2 н. р-ра CH_2O (для восстановления AgCl до металлич. Ag), выдерживают 2—3 мин., прибавляют 4 *мл* воды и отсасывают. Ag промывают 4 раза водой по 1 *мл*, прибавляют 7 капель конц. HNO_3 (для растворения Ag), 3 *мл* воды и отсасывают; трубку промывают 3 раза водой по 1 *мл*. Фильтрат, содержащий $AgNO_3$ (в кол-ве, эквивалентном содержанию Cl^- в анализируемом р-ре), переносят в делительную воронку и проводят экстракционное титрование Ag хлороформным р-ром дитизона. Одновременно проводят холостое титрование. К полученному результату прибавляют эмпирич. поправку на растворимость AgCl,

равную 4 γ. Средняя квадратичная ошибка определения Cl^- 4%. Ионы, образующие с Ag^+ труднорастворимые осадки, мешают. А. Немодрук

64230. Меркуриметрическое определение хлоридов. Данненберг (Mercurimetrie zur Chloridbestimmung. Dannenberg E.), Analyt. chim. acta, 1958, 18, № 4, 315—316 (нем.; рез. англ.)

Изучено титрование хлоридов р-ром $Hg(NO_3)_2$ К 250 *мл* анализируемого р-ра прибавляют 10 капель 0,5-ного спирт. р-ра дифенилкарбазона (индикатор), подкисляют 1—3 каплями конц. HNO_3 и титруют 0,1 н. р-ром $Hg(NO_3)_2$ до фиолетово-розовой окраски. Избыток 0,1 н. $Hg(NO_3)_2$, составляющий 0,05 *мл*, обеспечивает отчетливый переход окраски индикатора в точке эквивалентности. Р-ры, содержащие хлориды в ионизированной форме, легко титруются с помощью $Hg(NO_2)_2$, за исключением р-ров, содержащих Fe^{3+}. Установлено, что меркуриметрич. метод по точности не уступает методам Мора и Фольгарда, но является более простым и быстрым и менее зависящим от мешающих факторов. Кроме того, в процессе меркуриметрич. титрования хлоридов не образуются осадки и р-ры нечувствительны к свету, благодаря чему отпадает необходимость в принятии спец. мер предосторожности. Стоимость меркуриметрич. метода составляет только 25% стоимости аргентометрич. метода определения хлоридов. А. Немодрук

64231. Микропотенциометрическое определение перйодата на основе титрования арсенита йодом. Рид (Micro-potentiometric determination of periodate by arseniteiodine titration. Reid A. F.), Mikrochim. acta, 1958, № 2, 236—240 (англ.; рез. нем., франц.)

Ранее описанный метод определения JO_4^- (Fleury P. F., Lange J., J. pharmac. chim., 1933, 17, 196), основанный на восстановлении JO_4^- арсенитом в р-ре $NaHCO_3$ в присутствии KJ и последующем титровании избытка AsO_2^- йодом, использован для потенциометрич. определения JO_4^- (при конц-ии JO_4^- $< 0{,}05$ *M*). Ошибка титрования при применении 0,0001 н. р-ров йода составляет 0,4%. А. Зозуля

64232. Потенциометрическое определение феррицианидов при помощи солей Cr^{3+}. Балей, Роушар (Beitrag zur Bestimmung von Ferricyaniden mittels Cr (III)-Salze. Balej J., Roušar I.), Collect. Czechosl. chem. communs, 1958, 23, № 3, 545—548 (нем., рез. русск.)

См. РЖХим, 1958, 32198.

64233. Спектральный анализ руд с введением порошков воздухом в дуговой разряд. Русанов А. К., Хитров В. Г. (Spectrographic analysis of ores by introducing the powder into the arc in a stream of air. Rusanov A. K., Khitrov V. G.), Spectrochim. Avta, 1958, 10, № 4, 404—418 (англ.)

Перевод с русск. См. РЖХим, 1957, 63802.

64234. Спектральный метод определения редких элементов в силикатах. Харви, Меррей (A spectrogfraphic method for the determination of rarer elements in silacates. Harvey C. O., Murray K. L. H.), Analyst, 1958, 83, № 984, 136—143 (англ.)

Описано определение Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Cr, Co, Cu, Ga, Ge, In, La, Pb, Li, Mn, Mo, Ni, Nb, Se, Sr, Ta, Tl, Th, Sn, W, V, Y, U, Zn и Zr в минералах и силикатных породах. Чтобы устранить влияния различий в валовом составе проб на результаты анализа, образцы разбавляют сульфатом Ca и угольным порошком в соотношении 1:3:4. Спектры возбуждают в дуге постоянного тока при испарении 50 *мг* образца из канала графитового электрода (диам. 3 *мм*, глубина 6 *мм*), включенного анодом. Торцы электродов затачивают на плоскость. Спектры фотографируют на призменном спектрографе Е-492 в области 2750—4670 А при ширине щели 10 μ. Величину аналитич. промежутка поддерживают 10 *мм*. Силу тока в дуге при зажигании устанавливают равной 3—4*а*, после 30-секундного горения увеличивают до 6—7*а*, через 15 сеч.— до 10,5 *а*, затем продолжают экспонирование до полного испарения образца (всего 4—4,5 мин.). В качестве эталонов используют либо синтетич. смеси, либо химически анализированные образцы, дающие общие градуировочные графики. $CaSO_4$ очищают от Ba и Sr оксалатным методом. Приведены аналитич. линии всех элементов с указанием возможных наложений и пределов чувствительности. Конц-ии элементов в пробах определяют с помощью микрофотометра или визуально методом фотометрич. интерполирования, для чего спектры фотографируют с 6-ступенчатым сектором; элементом сравнения служит Ca. Точность анализа удовлетворяет требованиям геологич. разведки. Б. Львов

64235. Колориметрические методы определения рассеянных элементов в пылях производства цветных металлов. Гинзбург Л. Б., Хуасюэ шицзе, Hua xue shi jie, 1958, 13, № 2, 93—94 (кит.)

Перевод с русск. См. РЖХим, 1957, 77398.

64236. Полярографическое определение свинца, меди и цинка в пиритах, маркаситах и огарках. Лясевич, Завадская (Polarograficzne oznaczanie olowiu, miedzi i cunku w pirytach, markazytach i wypałkach. Lasiewicz Krystyna, Zawadzka Henryka), Chem. anal., 1957, 2, № 1, 22—28 (польск.; рез. русск., англ.)

Ранее описанный метод определения Cu и Zn в пиритах (Cooper W., Mattern J., Analyt. Chem., 1952, 24, 572) модифицирован и применен для определения малых кол-в Cu и Zn (0,3—10%) в пиритах, маркаситах и огарках. Модифицирование метода состоит в уменьшении навески анализируемого материала и увеличении кол-ва прибавляемого пиридина. Присутствие Co не влияет на определение Cu, но затрудняет определение Zn. Определение Pb производят в солянокислом р-ре после предварительного восстановления Fe с помощью $NH_2OH \cdot HCl$. Продолжительность определения Cu, Zn и Pb описанным авторами методом ~6 час. (продолжительность определения тех же элементов классич. методами 34 часа). J. Chodkowski

64237. Спектральное определение меди, кобальта и железа в медных и кобальтовых концентратах. Мейсон, Бер (A spectrochemical solution method for the determination of copper, cobalt and iron in copper and cobalt concentrates. Mason G. L., Beer Z. de), Analyst, 1958, 83, № 984, 129—135 (англ.)

Навеску образца 0,5 *г* растворяют в смеси нескольких капель брома и 5 *мл* конц. HNO_3, нагревают для удаления паров брома и окислов N, добавляют 5 *мл* конц. HCl, 1 *мл* HF и 10 *мл* $HClO_4$, продолжают умеренное нагревание до окончания видимой р-ции, выпаривают досуха, охлаждают и растворяют в 5 *мл* конц. HCl. Р-р разбавляют водой до 25 *мл* и выдерживают 3—5 мин. для осаждения небольших кол-в S и Si. К 5 *мл* полученного р-ра прибавляют 1 *мл* р-ра $Ni(NO_3)_2$ (5 *мг/мл* Ni), служащего внутренним стандартом, и р-р анализируют спектрально. Спектры возбуждают в искровом разряде (15 *кв* 0,005 *мф*) при подаче р-ра в аналитич. промежуток через пористый графитовый электрод с отверстием в диам. 3 *мм* и глубиной 4 *мм* при толщине дна 1 *мм*. Нижний графитовый электрод затачивают на конус. Спектры фотографируют на большом призменном спектрографе Е-492 при величине аналитич. промежутка 3 *мм* в течение 60 сек. Градуировочные графики строят по следующим аналитич. линиям в А (в скобках определяемые конц-ии): Cu 2369,8 (5—40%), Fe 2359,1 (5—40%) и Co 2353,4 (0,2—6%); линия сравнения: Ni 2356,4. Эталоны

готовят синтетически из чистых металич. Fe, Co, Cu, с добавкой 1—3% Al_2O_3, MgO, $CaCO_3$ и NaCl. Воспроизводимость анализа характеризуется ошибкой 1,25—2,5%. Для Co при малых конц-иях ошибка возрастает до 7,8%. Совпадение результатов спектрального и хим. анализов хорошее. Продолжительность анализа 1 образца 1 час. Б. Львов

64238. **Титриметрическое определение фосфора и мышьяка в нелегированных сталях после их осаждения хинолинаммониймолибдатом. Мейер, Кох** (Maßanalytische Bestimmung von Phosphor und Arsen in unlegiertem Stahl nach dem Differenzverfahren mit Chinolinammoniummolybdat. Meyer S., Koch O. G.), Z. analyt. Chem., 1958, **160**, № 4, 253—258 (нем.)

Описан титриметрич. метод определения P и As, основанный на осаждении суммы P + As с помощью хинолинмолибдата, растворении осадка в избытке 0,1 н. NaOH и титровании избытка NaOH 0,1 н. р-ром HCl. Для определения суммы As и P к 1 *г* анализируемой стали добавляют 50 *мл* воды, 6 *г* $KClO_3$, 10 *мл* HCl (уд. в. 1,19) и нагревают до полного растворения. К полученному р-ру при т-ре кипения добавляют 20 *мл* 10%-ного водн. р-ра винной к-ты, перемешивают, прибавляют 20 *мл* заранее приготовленного р-ра хинолинмолибдата (250 *г* $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ растворяют в 500 *мл* воды, добавляют 460 *мл* конц. HCl и 1 каплю 30%-ной H_2O_2; отдельно растворяют 28 *мл* свежеперегнанного хинолина в 600 *мл* HCl, 1 : 1; смешивают оба р-ра, кипятят и через 24 часа фильтруют), прекращают нагревание, хорошо перемешивают и фильтруют через фильтр с белой лентой, предварительно промытый соляной к-той (1 : 10). Осадок промывают соляной к-той (1 : 10) и водой, фильтр с осадком помещают в конич. колбу, добавляют 50 *мл* воды, фильтр измельчают стеклянной палочкой, добавляют избыток 0,1 н. NaOH и титруют 0,1 н. р-ром HCl в присутствии фенолфталеина. P определяют затем в форме фосфоромолибдата и кол-во As находят по разности. При содержании в сталях по 0,001% P и As ошибка определения ±0,0002% для P и 0,0005% для As. Р. Моторкина

64239. **Анализ сплавов тория с бором и урана с бором. Барнетт, Милнер** (The analysis of thorium — boron and uranium — boron alloys. Barnett G. A., Milner G. W. C. Repts. Atomic Energy Res. Establ., 1958, № C/R 2307, 13 pp.) (англ.)

Th-B-сплавы растворяют длительным кипячением в конц. HCl с обратным холодильником. Нерастворившийся остаток желтого цвета, содержащий Th без примесей B, удаляют центрифугированием, сливают декантат в мерную колбу емк. 250 *мл*, промывают осадок 5%-ным NH_4Cl и снова центрифугируют. Прозрачную жидкость вводят в колбу с 1-м декантатом и разбавляют ее содержимое до метки водой, а твердый остаток растворяют при нагревании в смеси нескольких *мл* конц. HNO_3 с добавкой 1—2 *мг* Na_2SiF_6. Р-р выпаривают с $HClO_4$ до появления густых паров, остаток разбавляют водой, повторяют выпаривание, остаток снова разбавляют водой, оставшиеся ионы F^- связывают добавлением 1 *мл* 1 *M* $Be(NO_3)_2$, pH р-ра устанавливают на уровне 2,5—3,5 и титруют Th 0,02 *M* р-ром комплексона III после добавления 0,1%-ного р-ра ксиленолового оранжевого. Тем же способом определяют Th в аликвотной пробе солянокислого р-ра сплава после установления pH пробы на уровне 2,5—3,5 добавлением NH_4OH. В другой пробе того же р-ра определяют B. Для этого к 100 *мл* р-ра добавляют NH_4OH до pH 3 и пропускают смесь через колонку с 2 *г* цеокарба-255 в H-форме. Колонку промывают водой, кипятят фильтрат + промывные воды, добавляют NaOH или NH_4OH до pH 7, прибавляют маннит до 10%-ной конц-ии р-ра по манниту и титруют р-ром NaOH до pH 7 по стеклянному электроду. U — B-сплавы растворяют при нагревании с обратным холодильником в HNO_3 (1 : 6), разбавляют р-р до 250 *мл* и в аликвотной пробе 25 *мл*, разбавленной до 100 *мл* водой, осаждают диуранат аммония, который после переосаждения прокаливают до U_3O_8. В другой аликвотной пробе 100 *мл* после установления ее pH на уровне 3 вышеописанным способом определяют B. Авторы указывают на возможность применения описанного метода для определения B в сплавах других типов. Н. Полянский

64240. **Простой и быстрый метод анализа антифрикционных сплавов. Гарат, Гарат** (Méthode simple et rapide pour l'analyse des métaux antifriction. Garate M. E., Garate M. T.), Chim. analyt., 1958, **40**, № 3, 77—79 (франц.)

При анализе антифрикционных сплавов на основе Pb 10 *г* образца обрабатывают смесью 15 *мл* воды, 15 *мл* HNO_3 (уд. в. 1,33) и 15 *мл* HF (уд. в. 1,113) при 100—110°, по прекращении энергичной р-ции (через ~ 10 мин.) кипятят для удаления окислов N, охлаждают до 20° и разбавляют водой до 1 *л*. Для определения отбирают 50 *мл* полученного р-ра, разбавляют водой до 80 *мл*, нагревают, прибавляют 20 *мл* горячей H_2SO_4 (1 : 1), выдерживают 1 час, охлаждают до 18—20° и фильтруют; осадок промывают сначала 5%-ной H_2SO_4, насыщенной $PbSO_4$, а затем спиртом, прокаливают при < 700° и взвешивают. Для определения Cu (при < 2% Cu и < 0,1% Bi) 6 *мл* исходного р-ра разбавляют водой до 200 *мл* и далее производят фотометрирование (при 400 *мμ*) диэтилдитиокарбаминатного комплекса Cu, экстрагированного бутилацетатом. При > 2% Cu ее выделяют электролизом с Cu-катодом из 200 *мл* исходного р-ра, разбавленного до 400 *мл*, в присутствии 3 *мл* HNO_3, 5 *мл* 30%-ный H_2O_2 и 5 *мл* 87%-ной H_3PO_4 при плотности тока 0,5—0,7 *а/дм²*. Для определения Sb отбирают 50 *мл* исходного р-ра, прибавляют 1 *г* мочевины и 100 *мл* воды, кипятят, добавляют 250 *мл* воды, 1 *г* H_3BO_3, 20 *мл* конц. HCl, 10 *г* NaCl и 0,2 *г* $NaHSO_3$, кипятят 15 мин., пропускают ток воздуха 5 мин. (не прекращая кипячения) и титруют при 80—90° 0,1—0,2 н. р-ром $KBrO_3$ в присутствии метилового оранжевого. Для определения Sn к 50 *мл* исходного р-ра прибавляют 1 *г* мочевины, 200 *мл* воды, 20 *мл* HCl и ~ 0,5 *г* Al в виде палочек, выдерживают 15 мин., добавляют 30 *мл* конц. HCl и 10 *г* H_3BO_3, кипятят в отсутствие воздуха, охлаждают и титруют 0,1—0,2 н. р-ром $KBrO_3$ в присутствии 5 *мл* йодо-крахмального индикатора (конц-ия KJ 1%). При анализе сплавов на основе Sn используют навеску 5 *г*; р-р разбавляют до 100 *мл*, Pb и Cu определяют, как описано выше; при определении Sb ток воздуха пропускают в течение 10 мин. Для определения Sn к 50 *мл* исходного р-ра прибавляют 2 *г* мочевины, 230 воды, 0,5 *г* Al, 20 *мл* конц. HCl и 25 *мл* р-ра Sb (0,5 *г* Sb растворяют в 10 *мл* конц. H_2SO_4, прибавляют воду, 30 *мл* конц. HCl и разбавляют водой до 250 *мл*), выдерживают 15 мин., добавляют 20 *мл* конц. HCl и 10 *г* H_3BO_3, кипятят, охлаждают и титруют, как описано выше (конц-ия KJ в р-ре йодо-крахмального индикатора составляет 5%). Т. Леви

64241. **Спектральный анализ катодных никелевых сплавов для электронных трубок. Вечерньеш** (Spektrochemische Analyse der Elektronenröhren-Kathodennickellegierungen. Vecsernyes L.), Z. analyt. Chem., 1958, **160**, № 5, 332—335 (нем.)

Пробу (1 *г*) растворяют в 50 *мл* HCl (уд. в. 1,1) и добавляют по каплям 5 *мл* HNO_3 (уд. в. 1,4). Осадок H_2WO_4 отфильтровывают, прокаливают и взвешивают WO_3. Фильтрат выпаривают и добавляют 1 н. HCl до конц-ии Ni в р-ре 40 *г/л*. Для приготовления эталонов к чистому р-ру Ni добавляют Zn, Pb, Al и Co до

конц-ий 0,01—1%, Mg, Cu, Mn до конц-ии 0,001—0,1% и Fe до конц-ии 0,001—1%. Конц-ия Ni в эталонах должна быть такая же, как и в анализируемой пробе. Приведено описание очистки р-ра Ni для приготовления эталонов. Спектры возбуждают между плоскими угольными электродами диам. 6 *мм* в обрывной дуге переменного тока Пфайльштикера при 6—7 *а* и дуговом промежутке 2 *мм*. После обыскривания в течение 1 мин. наносят 18 капель анализируемого р-ра с помощью Pt-ушка и фотографируют спектры при экспозиции 90 сек. на спектрографе ИСП-22 с 3-ступенчатым ослабителем; пластинки «Агфа», Blau-Rapid. Приведены аналитич. пары линий и соответствующая им чувствительность определения. Для анализа достаточно 2 *мг* пробы; средняя ошибка ±5%. Г. Кибисов

64242. Определение следовых количеств мышьяка, сурьмы и меди в чистом кремнии радиоактивационным методом. Смейлс, Маппер, Вуд, Самон (The determination by radioactivation of trace quantities of arsenic, antimony and copper in pure silicon. Smales A. A., Mapper D., Wood A. J., Salmon L. Pepts. Atomic Energy Res. Establ., 1957, № C/R 2254, 21 pp., 9 pp., ill.) (англ.)

Для определения As, Sb и Cu в чистом кремнии радиоактивационным методом использовали изотопы As^{76}, Sb^{122} и Cu^{64}. Облучению подвергали 300—400 *мг* анализируемой пробы и 10—20 *мг* стандарта, содержащего As_2O_3, Sb_2O_3 и Cu в виде тонкой Cu-фольги. Облученную пробу кремния промывали при нагревании с помощью 50 *мл* р-ра, содержащего 5 *г* NaOH и 1 *мл* H_2O_2 (1 : 100), и сплавляли в Ni-тигле с 50 *мг* металлич. As, 40 *мг* металлич. Sb, 5 *г* NaOH и 1 *г* KNO_3. Плав растворяли в воде, к р-ру добавляли 20 *мг* Cu в форме сульфата, 10 *мл* H_2O_2 (1 : 20), разбавляли водой до 100 *мл*, нагревали 15 мин., охлаждали и осаждали Sb и Cu при нагревании добавлением 7 *г* $Na_2S_2O_4$. Фильтрат подкисляли соляной к-той (уд. в. 1,58), добавляли 5 *мл* H_2O_2 (1 : 100) и отгоняли As в форме хлорида. Дистилляцию повторяли дважды в присутствии 10 *мл* 40%-ного р-ра HBr. В дистилляте осаждали As добавлением 1 *г* гипофосфита аммония и осадок наносили на Al-тарелочку для измерения активности. Осадок Sb и Cu растворяли в смеси 10 *мл* воды, 5 *мл* HCl (уд. в. 1,18) и 2 *мл* H_2O_2 (1 : 20), разбавляли водой до 100 *мл* и осаждали Sb и Cu пропусканием H_2O_2. Осадок обрабатывали щел. р-ром K_2S (10 *мл*) и нагревали до растворения сульфида Sb. Сульфид Cu растворяли в 2 *мл* HNO_3, добавляли 10 *мг* Fe, 10 *мл* воды и избыток NH_4OH и фильтровали. Фильтрат подкисляли, добавляли 2 *мл* насыщ. р-ра Na_2SO_3 и 2 *мл* 10%-ного р-ра KCNS. Осадок растворяли в HNO_3, добавляли Fe и Mn и снова осаждали аммиаком. Из фильтрата переосаждали роданид Cu и готовили препарат для измерения активности. Сульфид Sb осаждали подкислением р-ра тиоантимоната соляной к-той, растворяли при нагревании в 20 *мл* воды + 5 *мл* HCl (уд. в. 1,18) в присутствии 0,5 *г* $KClO_3$, добавляли по 10 *мг* растворимых солей Co, Cr, Zn, Fe, Sr, La и Cu и пропусканием H_2S осаждали сульфиды. К осадку сульфидов прибавляли 10 *мл* щел. р-ра K_2S (для растворения сульфида Sb), осадок отделяли из фильтрата, подкисленного соляной к-той, снова осаждали сульфид Sb, который растворяли, как описано выше (в присутствии $KClO_3$). Из полученного р-ра осаждали Sb добавлением 5 *мл* 0,1 н. р-ра J_2, 0,5 *г* красного фосфора и 10 *мл* HCl (уд. в. 1,18), нагревали 10 мин., осадок отфильтровывали, из слабокислого фильтрата добавлением 25 *мл* насыщ. р-ра NH_4SCN выделяли Cu и производили измерение активности на торцовом счетчике. В случае определения примесей без предварительной хим. обработки активность измеряли на 100-канальном γ-анализаторе. В этом случае легко определяются As, Sb, Cu, Ta и Zn; однако при содержании 10^{-7} — 10^{-6}% As необходимо хим. разделение ввиду близости энергий γ-лучей к γ-пикам Sb^{122}, Sb^{124} и аннигиляционного излучения β^+ Cu^{64}. Описанный метод пригоден для определения ~ 10^{-7}% указанных примесей. Л. Сазанов

64243. Количественное определение микропримесей в сурьме методом нейтронной активации. Кулак А. И., Ж. аналит. химии, 1957, **12**, № 6, 727—730 (рез. англ.)

Облученный образец сурьмы (1,5 *г*) растворяли в царской водке в присутствии носителей Ni, Co, Cu, Te и As. Ni отделяли осаждением диметилглиоксимом с последующим двойным переосаждением в присутствии носителей Sb и определяемых элементов. Для измерения активности Ni осаждали в форме гидроокиси, которую прокаливали до NiO. Co и Cu осаждали в форме рубеанатов, а затем Cu отделяли от Co осаждением из аммиачного р-ра в форме CuS с последующим 2-кратным осаждением в форме рубеаната в присутствии носителей Co и Sb; для измерения активности использовали $Cu(OH)_2$. Из фильтрата осаждали Co сначала в форме сульфида, а затем в форме кобальтинитрита; осадок растворяли в разб. HNO_3, р-р упаривали почти досуха, остаток растворяли в воде и готовили препарат для измерения активности осаждением $Co(OH)_2$. К р-ру после отделения рубеанатов Co и Cu добавляли по 3 *мг* Co и Cu и вновь осаждали рубеанаты. Из фильтрата осаждали Te сульфатом гидразина и SO_2, осадок растворяли в царской водке, к р-ру добавляли 5 *мг* Sb и по 3 *мг* Cu и As и производили повторное осаждение Te. 3-е переосаждение Te производили в присутствии As и Sb. Мышьяк осаждали из 6 н. HCl гипофосфитом Na в присутствии носителей Cu и Sb. В каждом случае определяли хим. выход выделяемого элемента и активность анализируемой пробы сравнивали с активностью эталона. Ошибка определения 10—20%. Л. Сазонов

64244. Спектральное определение некоторых примесей в огнеупорах. Иннес (Spectrographic analysis of some minor constituents in refractories. Innes D. D.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1958, **57**, № 1, 29—37 (англ.)

Разработан спектральный метод определения Al_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2, CaO, MgO, ZrO_2, K_2O и Na_2O в огнеупорах. Для определения K и Na 50 *мг* пробы смешивают с таким же кол-вом графитового порошка, в который заранее добавляют $RbCl_2$ (0,1 *г* в 9,9 *г* графита). Смесь перемешивают в ступке и помещают в канал графитового электрода глубиной 8 *мм* и диам. 0,8 *мм*. Спектр возбуждают в дуге постоянного тока при 10 *а* при включении электрода с образцом катодом и фотографируют на большом спектрографе E-492 в течение 3,5 мин. в области 8200—3200 A. Для определения остальных примесей 20 *мг* образца перемешивают с 1 ч. высушенного $SrCl_2$ и 4 ч. графитового порошка предварительно смешанного с Co_2O_3 в соотношении 9,75 : 0,25. Спектры возбуждают при тех же условиях и фотографируют в области 3500—2450 A. Эталонами служат анализированные хим. образцы или синтетич. смеси. Градуировочные графики для Ca и Mg смещены параллельно один другому. Аналитич. линии элементов (в A): Fe 3021,1; Ti 3242,0; Ca 3179,3; Mg 2802,7; Zr 3392,0; Al 2652,2; K 7699,0; Na 5895 и 8194; Co 2989,6 и Rb 7947,6. Б. Львов

64245. Определение урана, тория и иония в морских илах. Кузьмина Л. А., Ж. аналит. химии, 1958, **13**, № 1, 100—106 (рез. англ.)

Описан метод определения Th, U и Io из одной навески, состоящий в разложении образца сплавлением с Na_2O_2, отделении примесей и последующем измерении активностей выделенных на носителе изотопов указанных элементов. С помощью радиоактивных ин-

дикаторов UX_1, RaD, RaE и Po установлено, что выделение изотопов Th по описанной автором схеме происходит количественно и в радиохимически чистом виде. Абс. ошибка определения при содержании соответственно $5 \cdot 10^{-5} - x \cdot 10^{-4}$% Th, 10^{-4} — 70% U и $x \cdot 10$% Io (в единицах U) не превышает 10—15%. Методика опробована на образцах морских илов, горных пород, руд и минералов. А. Зозуля

64246. **Быстрый метод определения металлических ядов. Махата, Нёйнингер** (Schnellverfahren zur Ermittlung von Metallgiften. Machata G., Neuninger H.), Arch. Tosikol., 1958, **17**, № 1, 41—47 (нем.)

Описан метод, применяемый в судебной медицине и при производственных отравлениях. Пробу 20 *г* измельчают, сушат на водяной бане, сухой остаток переводят в колбу с обратным холодильником, обрабатывают азотной к-той (50 *мл*), выдерживают 12 час., нагревают, кипятят до просветления жидкости, прибавляют по каплям 10—20 *мл* 30%-ной H_2O_2, кипятят для удаления газов, фильтруют и промывают. Аликвотную порцию фильтрата испытывают на As по методу Гутцайта. Фильтр с остатком озоляют, присоединяют к фильтрату, выпаривают, разбавляют водой до 1—5 *мл*, перемешивают и наносят на угольные электроды. Органич. жидкости (напр. мочу) в кол-ве 100—200 *мл* выпаривают при прибавлении HNO_3 до небольшого объема и обрабатывают, как указано выше. Спектры возбуждают в обрывной дуге Пфайльштикера между угольными или Al-электродами. Жидкие пробы (0,1—0,2 *мл*) наносят каплями на нагретые до 90° плоскозаточенные торцы электродов и высушивают. Твердые тонкоизмельченные пробы смешивают с склеивающим в-вом (глюкоза, гликоколь, мочевина), которым пропитывают электроды, и высушивают или же в-во набивают в отверстие электрода. Для полноты сгорания добавляют носитель NH_4Cl. Спектры фотографируют на среднем кварцевом спектрографе. Для подавления CN-полос через камеру пропускают CO_2. Колич. оценку делают визуально на спектропроекторе по методу Аддинка с применением эталонов или внесением добавок. Pb и Hg определяют дитизоновым методом (РЖХим, 1956, 65285). Легкие, отравленные сурьмой, исследуют по методу с родамином B (РЖХим, 1955, 14226). Th определяют измерением радиоактивности, остальные элементы подвергают спектральному анализу. Мочу исследуют на содержание Tl — наиболее важного и стойкого яда. Приведен список элементов-ядов и их последних линий. М. Гуревич

64247 К. **Быстрый анализ цветных металлов и их сплавов. Норуиц** (Rapid analysis of nonferrous metals and alloys. Norwitz George. New York, Chem. Publ. Co., 1957, 112 pp., 4,25 doll.) (англ.)

См. также: Определение: Cu и Fe 65752; Si 24272Бх.

АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редактор *А. А. Черкасский*

64248. **Полумикрогидрирование при помощи электролитического водорода. Миллер, Де-Форд** (Semimicro hydrogenation with electrically generated hydrogen. Miller John W., DeFord Donald D.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 2, 295—298 (англ.)

Описан новый прибор для гидрирования ненасыщ. соединений с автоматич. регулированием подачи H_2 и автоматич. регистрацией его расхода. Источником H_2 служит электролизер (электролиз 6 н. H_2SO_4). Гидрирование ведут в присутствии окиси Pt или палладированного угля. Объем поглощенного H_2 измеряют не волюмометрически, а электрохим. путем с помощью кулонометра, что позволяет точно измерять объем $H_2 < 2$ *мл*. Прибор рассчитан на гидрирование навесок в-ва 5—75 *мг* и обеспечивает точность измерения кол-ва H_2, израсходованного для гидрирования, ±3% при относительной ошибке опыта ±2%. Н. Безингер

64249. **Определение количества вещества на бумажных хроматограммах с помощью лейкометра Цейсса. Сёке, Салаи** (Quantitative evaluation of paper chromatograms by the Zeiss leucometer. (Preliminary communication). Szőke S., Szalai L.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1957, **12**, № 3-4, 295—297 (англ.)

Проявленную нингидрином бумажную хроматограмму аминокислот помещают в лейкометр Цейсса и при зеленом светофильтре 522 *mμ* измеряют интенсивность света, отражающегося от бумаги (R_0) и от окрашенного пятна (R_1). Конц-ия аминокислоты в пятне пропорциональна ΔR ($\Delta R = R_0 - R_1$). Содержание аминокислот в пятнах (*c*) определяют по калибровочной прямой или вычисляют по ур-нию $\Delta R = a + k \cdot \lg c$, где *a* и *k* — постоянные. Точность измерения интенсивности отраженного света в лейкометре 0,01%. Преимущество метода заключается в том, что хроматограмма не подвергается дополнительным обработкам (напр., экстракции) и что точность измерений в лейкометре больше точности измерений интенсивности окраски пятен на бумаге в проходящем свете. Л. Дмитренко

64250. **Взаимодействие β-частиц с органическими соединениями. Мюллер** (Interaction of beta particles with organic compounds. Müller Doris Clegg), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 6, 975—978 (англ.)

Систематическое изучение обратного рассеяния (ОР) β-частиц (от Y^{90}, $E = 2{,}18$ *Мэв*), показало, что относительное ОР от индивидуальных элементов (Э) является прерывной функцией атомного номера *Z*, линейной в пределах каждого периода (П) периодич. системы, и что ОР от соединений, не содержащих атомов H, пропорционально весовым долям Э, если все Э принадлежат к одному П или определяется усредненным атомным номером $\overline{Z}$, вычисляемым по ур-нию $\overline{Z} = Z_B f_B + Z_C f_C$ (*Z* — атомные номера элементов B и C, а f_B и f_C их весовые доли, если Э принадлежат к различным П). ОР от органич. соединений ненормально низко вследствие аномального ОР от атомов H, имеющего отрицательную величину (поглощение β-частиц), численно равную 10,38%. ОР от изомерных в-в как в твердом, так и в жидком состоянии одинаково; это доказывает что ОР связано с взаимодействием β-частиц с ядрами и не зависит от плотности в-ва, тогда как прямое рассеяние (поглощение) (ПР) β-частиц изомерами незначительно различается в отношении, равном отношению их плотностей. Следовательно, ПР β-частиц связано с взаимодействием последних с атомами в-ва. Открытые явления позволяют разработать новые методы идентификации органич. соединений по величине ОР и определения изомеров по величине ПР β-частиц. При этом должна быть известна плотность в-ва. Несмотря на наличие аппаратуры, позволяющей проводить точные измерения с твердыми и жидкими в-вами и р-рами, применимость нового метода ограничена, так как для анализа требуется сравнительно много в-ва и, кроме того, существуют многочисленные комбинации атомов, дающих одинаковые или близкие величины ОР, вследствие чего часто для идентификации необходимо предварительно знать элементарный состав в-ва. Метод вполне пригоден для непрерывного наблюдения за изменением состава известной смеси, причем процессы измерения и записи ОР могут быть автоматизированы. А. Горюнов

64251. **Применение низких ионизирующих напряжений в масс-спектрометрии веществ с большим моле-**

кулярным весом. Лампкин (Low voltage techniques in high molecular weight mass spectrometry. Lumpkin H. E.), Analyt. Chem., 1958, **30**, № 3, 321—325 (англ.)

Показано, что снижение ионизирующего напряжения до величины, достаточной для образования мол. ионов, но недостаточной для образования осколочных ионов, может быть применено в масс-спектральном анализе высококипящих нефтяных фракций. Приведены калибровочные данные для ряда олефинов и аромагич. соединений, полученные на модифицированном масс-спектрометре фирмы Консолидейтид Электродинамикс Корпорейшн. Отмечено, что снижение ионизирующего напряжения приводит к ухудшению стабильности работы ионного источника масс-спектрометра.

В. Васильев

64252. Новый вариант метода определения азота по Дюма. Климова В. А., Дубинина И. Ф., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1958, № 2, 129—132

Для определения N в трудно сжигаемых соединениях рекомендуется новая модификация микрометода Дюма. Сожжение в-ва проводят в трубке, содержащей слой гопкалита длиной 70 *мм* (150°) в конце, обращенном к азотометру. Навеску в кварцевом стаканчике (90 × 5 *мм*) смешивают со смесью CuO + окись Ni (100 : 1) и засыпают наполовину этой смесью и наполовину Cu, восстановленной в токе H_2 при 400—500°. Стаканчик помещают посередине трубки для сожжения открытым концом к аппарату Киппа. Сожжение проводят с помощью электрич. печи длиной 140 *мм* (750—800°), которую надвигают на открытый конец стаканчика со слоем Cu и медленно двигают по направлению к закрытому концу. Вытеснение газов проводят при надвинутых на трубку печах. Абс. ошибка ±0,2%.

В. Мирошина

64253. О методе Кьельдаля — Роншеза для быстрого определения азота в органических соединениях. Гомес-Вихиде (Consideraciones al método Kjeldahl — Ronchése para la determinación rápida del nitrógeno orgánico. Gómez Vigide R. Fermín), Inform. quím. analít., 1958, **12**, № 1, 9—12, 8 (исп.)

Метод определения N по способу Роншеза (Ronchése M. A., J. Pharmac. Chim., 1907, **25**, 611) дает пониженные результаты в случае образования летучих вторичных и третичных аминов (диметиламин, триметиламин и др.) при нагревании органич. в-в с H_2SO_4 (I). Хорошие результаты получены при применении в качестве катализаторов HgO и K_2SO_4. Пробу в-ва (2—5 *мг* N) кипятят с 4 *мл* конц. I, 0,2 *г* HgO и 2 *г* K_2SO_4 до полного обесцвечивания, а затем еще в течение 10 мин. Прибавляют 20 *мл* воды, 4 *мл* 60%-ного р-ра NaBr и 40%-ный р-р NaOH (II) до слабокислой р-ции по метиловому оранжевому. Полученный р-р кипятят 2 мин. для удаления CO_2, охлаждают, нейтрализуют 1 н. р-ром II (не содержащим CO_2) по метиловому красному, подкисляют 0,1 н. HCl и точно нейтрализуют 0,02 н. р-ром II. После прибавления 8—10 *мл* 18%-ного р-ра HCHO, нейтрализованного по фенолфталеину (III), титруют 0,02 н. р-ром II в присутствии III к-ту, образовавшуюся при р-ции $6CH_2O + 2(NH_4)_2SO_4 = (CH_2)_6N_4 + 6H_2O + 2H_2SO_4$. Продолжительность анализа 15—25 мин.

Н. Туркевич

64254. Поглощение окислов серы силикатами. Федосеев П. Н., Ж. аналит. химии, 1958, **13**, № 1, 123—126 (рез. англ.)

Исследовано поглощение окислов S различными силикатами в зависимости от длины слоя силиката, т-ры и скорости подачи O_2. Силикаты Sr(2+), Ca(2+), Ba(2+), Cd(2+) количественно поглощают окислы серы при 700—800° (не ниже), не корродируя кварц, и могут быть использованы для определения S одновременно с C и H. В кварцевую трубку вводят 2—3 кварцевые лодочки (7—8 *см*) с силикатом, нагревают его до 700—800° и проводят сожжение в-ва при скорости O_2 100 *мл/мин*. Абс. ошибка ±0,2%. Силикат готовят, смешивая при встряхивании ~10%-ный р-р жидкого стекла с соответствующей солью (не хлоридом). Осадок силиката переносят в стакан с дистил. водой, перемешивают, оставляют на 30—40 мин. и фильтруют, повторяя такую обработку до исчезновения Cl^-. Промытый осадок прокаливают 5—6 час. при 700—800°.

В. Мирошина

64255. Полумикроопределение фосфора во фторсодержащих органических соединениях. Феннел, Робертс, Уэбб (The semi-micro determination of phosphorus in fluorinated organic compounds. Fennell T. R. F. W., Roberts M. W., Webb J. R.), Analyst, 1957, 82, № 978, 639—643 (англ.)

Исследованы 2 полумикрометода определения P во фторорганич. соединениях. Показано, что метод мокрого окисления смесью $H_2SO_4 + HNO_3$ (Belcher R., Godbert A. L., Analyst, 1941, 66, 184) не универсален. Описана модификация метода сплавления органич. в-ва с Na_2O_2 и последующего осаждения фосформолибдата хинолина (Wilson H. N., Analyst, 1951, 76, 65). Относительно большие и непостоянные поправки устранены заменой стеклянной посуды для взвешивания Na_2O_2 и выщелачивания плава платиновой посудой. Навеску органич. в-ва (2—3 *мг* P) с сахарозой (общий вес 50 *мг*) сплавляют 30 сек. в микробомбе (емк. 3 *мл*) с 50 *мг* KNO_3 и 1 *г* Na_2O_2, взвешенной в Pt-фольге. Плав выщелачивают дистил. водой в Pt-чашке, нагревают для удаления O_2, охлаждают, прибавляют 2 капли р-ра смешанного индикатора (2 объема 0,1%-ного р-ра фенолфталеина + 3 объема 0,1%-ного р-ра тимолового синего в спирте) и конц. HCl до розовой окраски. Кипятят, упаривают р-р до 10 *мл*, прибавляют 0,5 *г* H_3BO_3, встряхивают и фильтруют. К фильтрату прибавляют 5 *мл* р-ра 15 *г* $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ в 100 *мл* воды, 5 *мл* конц. HCl и при встряхивании, по каплям 5 *мл* р-ра 20 *мл* хинолина и 25 *мл* конц. HCl в 1 *л* воды, доводя р-р до кипения после прибавления каждых нескольких капель. Р-р фильтруют, осадок отмывают от к-ты холодной водой и смывают в колбу водой (общий объем 20 *мл*). Прибавляют 10 *мл* 0,5 н. р-ра NaOH, 3 капли смешанного индикатора и титруют 0,5 н. р-ром HCl до бледно-желтой окраски. Абс. ошибка ±0,15%. Продолжительность анализа 2 часа.

В. Мирошина

64256. О применении адсорбционных методов анализа и разделения углеводородных газов при кинетических исследованиях с использованием меченых атомов. Бродский А. И., Калиненко Р. А., Лавровский К. П., Пробл. кинетики и катализа, 1957, **9**, 399—404

Описан хроматографич. газоанализатор (РЖХим, 1957, 16706) с четырьмя колонками, заполненными соответственно силикагелем, активированным углем (АУ), пемзой, пропитанной триизобутиленом, и пемзой, пропитанной ацетонилацетоном. Газ-носитель — CO_2; после прохождения через колонки CO_2 поглощается АУ при т-ре жидкого N_2, аскаритом или р-ром KOH. Ход выделения разделяемых газов регистрируется мембранным манометром. Приведены хроматограммы разделения многокомпонентных смесей газов, не конденсирующихся при т-ре жидкого $N_2 : H_2$, воздуха, предельных и непредельных углеводородов до C_4 включительно. Прибор с успехом использован для анализа смесей газов крекинга, содержащих до 12 компонент. Изомеры бутилена и бутадиена не разделяются. Продолжительность анализа 3—5 час. При разделении смеси CH_4, меченного C^{14}, с C_2H_6 и C_2H_4 у последних компонентов активность отсутствует. Точность анализа 0,5—1 абс. %. При конц-ии отдельных компонент

<1% относительная точность ~30%. Нижний предел чувствительности прибора ~0,1%. Б. Анваер

64257. **Весовое микроопределение карбонильных групп путем образования гидразонов. Ма, Логун, Мадзелла** (Gravimetric microdetermination of carbonyl groups by hydrazone formation. Ma T. S., Logun John, Mazzella Peter P.), Microchem. J., 1957, 1, № 1, 67—73 (англ.)

На левую чашку микровесов помещают стакан (С) емк. 30 *мл* с находящимися в нем пробиркой (П) диам. 23 *мм*, длиной 100 *мм* (емк. 35 *мл*) и фильтровальной трубочкой (ФТ) внутренним диам. 2 *мм* и длиной 120 *мм*, имеющей на расстоянии 10 *мм* от нижнего конца капиллярное сужение, заткнутое свернутым в плотный ролик кусочком фильтровальной бумаги. На правую чашку весов ставят другой такой же С и П и уравновешивают весы с помощью дроби так, чтобы рейтер находился между 0 и 5 *мг*-делениями коромысла. 5—15 *мг* в-ва (0,05—0,15 *мэкв* карбонильного соединения) вносят в П, твердые в-ва — непосредственно, полутвердые образцы и масла — с помощью микроложечки, которую предварительно взвешивают вместе с С. Низкокипящие образцы взвешивают в микробюксах с притертой пробкой. Навеску растворяют в 4 *мл* CH_3OH, прибавляют 20 *мл* свежеприготовленного р-ра реактива (1 *г* $H_2C_2O_4$ и 0,2 *г* 2,4-динитрофенилгидразина (I) в 100 *мл* р-ра в CH_3OH), тщательно перемешивают и спустя 15 мин. переносят П на 1 час в лед. баню, после чего снова помещают ее в С. Отсасывают с выпавшего осадка через ФТ прозрачную жидкость и промывают осадок 50%-ным CH_3OH до полного удаления I. Осадок, ФТ, П и Т при 75° сушат и взвешивают все вместе с точностью до 0,01 *мг*. Проверка метода на 12 различных алифатич. и ароматич. альдегидах и кетонах и кетостероидах показала, что погрешность определения карбонильных групп ±0,3%. Метод пригоден для идентификации в-в и имеет ряд преимуществ перед объемным микрометодом. А. Горюнов

64258. **Идентификация паральдегида и ацетальдегида при их совместном присутствии гваяколовой реакцией. Ольт, Мукула** (Identification of paraldehyde and acetaldehyde in the presence of each other by a guaiacol reaction. Hjelt Elsa, Mukula Anna-Liisa), Suomen kew., 1958, 31, № 1, B138-B139 (англ.)

В 2 пробирки вносят по 1 *мл* исследуемого р-ра. В одну из них прибавляют 0,5 *мл* 1%-ного р-ра $KMnO_4$ в 2 н. р-ре KOH, немного нагревают на водяной бане, оставляют на 30 мин. и прибавляют 0,5 *мл* насыщ. р-ра $C_2O_4H_2$; содержимое второй пробирки разбавляют 1 *мл* воды. Из каждого р-ра отбирают по 0,5 *мл* в чистые пробирки, прибавляют по 5 *мл* конц. H_2SO_4, охлаждают водой, приливают по 3 капли насыщ. водн. р-ра гваякола, встряхивают, через 10 мин. добавляют по 2 *мл* воды и наблюдают окраску р-ров. Если окрашена только неокисленная проба, присутствует только ацетальдегид (I), если окраска обоих р-ров одинакова, — только паральдегид (II), если более интенсивна окраска неокисленной пробы, присутствуют I и II. По интенсивности и оттенку окраски судят о конц-ии I. Присутствие CH_3OH, C_2H_5OH < 10 *мг/мл* не мешает р-ции с окисленным II; при больших кол-вах (в присутствии HCHO < 10 *мг/мл*) необходимо увеличить продолжительность окисления или увеличить щелочность р-ра. Алифатич. спирты ($C_1 — C_5$) и соответствующие к-ты при конц-иях < 10 *мг/мл* не мешают также р-ции с I. Для идентификации I в присутствии HCHO вместо H_2SO_4 надо прибавлять р-р гваякола в H_2SO_4. М. П.

64259. **Об определении метилвинилкетона. Будешинский, Мнёучек, Янчик, Краус** (Příspěvek k stanovení methylvinylketonu. Buděšínský Břetislav, Mňouček Karel, Jančik Fedir, Kraus Eduard), Chem. listy, 1957, 51, № 10, 1819—1822 (чешск.); Collekct. czechosl. hem. communs., 1958, 23, № 3, 434—437 (нем.; рез. русск.)

Для колич. определения метилвинилкетона (I), чистого или в смеси с его полимером, пригодны обычные бромометрич. метод и метод оксимирования. Br_2 количественно присоединяется к I в водн. среде в течение 4 мин. Хлоргидрат гидроксиламина (II) количественно реагирует с I в 96%-ном спирте в течение 15 мин. Выделяющуюся HCl титруют 0,1 н. спирт. р-ром KOH в присутствии бромфенолового синего до первого появления синей окраски. Более продолжительное взаимодействие (> 1 часа) повышает расход II на 2—3%, уменьшение конц-ии спирта до 30% понижает результаты на ~ 3%. Оба метода мало специфичны. Разработан специфичный полярографич. метод определения I в среде буферного р-ра Бриттона и Робинсона (pH 7,0), основанный на восстановлении карбонильной группы. В среде 0,1 н. р-ра KCl $E_{1/2}$ = = — 1,40 *в*. Jiří Vaněček

64260. **Определение димеров высших алкилкетонов с помощью брома. Такэи, Мураи, Акадзомэ** Takei Fumio, Murai Koichi, Akazome Ciichi), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 10, 1271—1273 (японск.)

64261. **Разделение и определение моно-, ди- и трихлоруксусных кислот с помощью ионообменной смолы. Фунасака, Кодзима, Исибаси, Кита** (Funasaka Wataru, Kojima Tsuguo, Ishibashi Michihiro, Kita Hajime), Бунсэки кагаку, Bynseki kagaku, Japan Analyst, 1958, 7, № 2, 69—73 (японск.; рез. англ.)

Разделение основано на сорбции хлоруксусных к-т карбонатной или нитратной формой анионита амберлит IRA-410 (100—150 меш) и последующем элюировании р-ром $(NH_4)_2CO_3$ или $NaNO_3$. Сначала извлекается монохлоруксусная к-та, затем дихлоруксусная к-та и в последнюю очередь трихлоруксусная к-та. Фракции элюата подвергают гидролизу действием щелочи и затем определяют ионы Cl^- по Фольгарду или другим методом. Н. Полянский

64262. **Метод определения смесей аммиака и метиламинов в производственном контроле. Иссуар** (Méthode de dosage des mélanges d'ammoniac et de methylamines adaptée à un contrôle industriel. Issoire J.), Chimie et industrie, 1958, 79, № 2, 163—172 (франц.; рез. англ., исп.)

Для анализа смеси NH_3 (I) с метиламинами на пробу действуют HNO_2, при этом из I и CH_3NH_2 (II) выделяется N_2, а $(CH_3)_2NH$ (III) превращается в $(CH_3)_2N \cdot NO$ (IV), который отгоняют из щел. р-ра вместе с неизмененным $(CH_3)_3N$ (V). К 50 *мл* исследуемого р-ра прибавляют 40 *мл* 33%-ного р-ра $NaNO_2$, 10 *мл* лед. CH_3COOH и смесь выдерживают 1 час на водяной бане при 30°. После разбавления 300 *мл* воды прибавляют 80 *мл* конц. р-ра NaOH и подвергают смесь перегонке, собирая дистиллят в титрованный р-р H_2SO_4, который затем титруют р-ром NaOH, определяя V с погрешностью 0,1—0,2%. В р-ре после титрования полярографически определяют кол-во IV ($E_{1/2}$ от —0,81 до —0,83 *в*); погрешность определения III 1—2%. Способ определения I зависит от его кол-ва. При наличии больших кол-в I (напр., 80% I и 20% аминов) пары пробы пропускают через смесь 1 ч. CH_3OH и 3 ч. $CHCl_3$, содержащую HCl-газ в конц-ии, соответствующей 1,5—2 н. р-ру. При этом выпадает осадок NH_4Cl (VI), который отфильтровывают, промывают холодной смесью указанных р-рителей (растворимость VI 0,150 *г/л*, а $CH_3NH_2 \cdot HCl$ 14,0 *г/л*), сушат и взвешивают. При среднем кол-ве I его определяют весовым методом в виде Na-NH_4-кобальтинитрита по ранее описанному методу (Gove J. и др., Analyt. Chem., 1951, 23, 721).

При небольшом кол-ве **I** (от < 1 до 2%) его определяют фотометрически (при 410 *м*μ) с помощью реактива Несслера, содержащего 45,5 *г* HgJ_2, 35 *г* KJ и 112 *г* KOH в 1 *л* H_2O. Калибровочная кривая построена для конц-ий < 5 *мг/л* **I**. При 1000-кратном избытке **II** и **III** фотометрич. определение **I** невозможно. Кол-во **II** вычисляют по разности; при содержании **II** ~ 10% погрешность ±2%. Продолжительность анализа 3—4 часа.

Н. Туркевич

64263. **Определение 1,1′-ферроцендикарбоновой кислоты в присутствии ферроценмонокарбоновой кислоты методом инфракрасной спектроскопии. Волфарт** (Determination of 1,1′-ferrocene dicarboxylic acid in presence of ferrocene monocarboxylic acid by infrared spectroscopy. Wolfarth Eugene F.), Analyt. Chem., 1958, **30**, № 2, 185—186 (англ.)

Определение основано на изменении интенсивности полос ИК-спектра в зависимости от степени замещения ферроцена (**I**). Для незамещ. **I** интенсивность поглощения при 9,02 и 9,98 μ велика, для однозамещенных значительно меньше, а двузамещенные совершенно не поглощают в этой области. Ввиду нерастворимости ферроцендикарбоновой к-ты (**II**) в обычных р-рителях измерения проводили с KBr-пластинками. **II** или ферроценмонокарбоновую к-ту (**III**) смешивали с KBr в соотношении 0,0111 : 1; смеси тщательно перетирали, смешивали между собой в разных отношениях (0—100% **II**), сушили в эксикаторе, формовали пластинки по 0,3 *г* и определяли абсорбцию в спектрометре Перкина — Эльмера, модель 112. Калибровочная кривая зависимости интенсивности поглощения от содержания **II** в смеси с **III** прямолинейна. Точность ±5%.

М. Пасманик

64264. **Колориметрическое определение сероуглерода, содержащегося в бензоле. Ясуи, Судзуки** (Yasui Eizo, Suzuki Hiroshi), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, **78**, № 7, 945—950 (японск.)

64265. **Количественное определение *п*-ксилола. Франке** (Zur quantitativen Bestimmung des p-Xylols. Franke K. H.), Chem. Techn., 1958, **10**, № 2, 104 (нем.)

Проведена сравнительная оценка некоторых физ. методов анализа смесей *п*- и *м*-ксилолов и наиболее быстрым и простым признан криоскопич. метод. Исследуемую смесь прибавляют к чистому *п*-ксилолу, служащему р-рителем, определяют ΔT по способу Бекмана и по полученному значению ΔT вычисляют содержание *м*- и *п*-ксилолов в смеси.

Н. Безингер

64266. **Анализ ароматических фракций керосина по спектрам фосфоресценции. Мамедов Х. И.,** Оптика и спектроскопия, 1957, **3**, № 6, 587—591

Исследован состав ароматич. фракций керосина с т. кип. 225—300° С путем изучения спектров длительного свечения при т-ре жидкого N_2. Нафтеновые и парафиновые углеводороды отделяли с помощью силикагеля, а оставшиеся ароматич. углеводороды разделяли дистилляцией и хроматографически и идентифицировали по показателям преломления и в виде пикратов. Спектры полученных 10 фракций, замороженных в изооктане, регистрировали при 77° К с помощью спектрографа ИСП-51 с выходным коллиматором ПС-382 и однодискового фосфороскопа со скоростью вращения диска 2000 об/мин. В спектрах отчетливо выявлены полосы основных компонентов. В фракции $C_{11}H_{10}$ (т. кип. 242—255° С, $n^{20}D$ 1,6088, d_4^{20} 1,0071) преобладает 1-метилнафталин наряду с небольшим кол-вом 2-метилнафталина (максимум при 515 *м*μ) и диметилнафталинов (**I**) (полосы при 485, 523 и 563 *м*μ). Фракция $C_{15}H_{18}$ (т. кип. 270—275° С, $n^{20}D$ 1,5815, d_4^{20} 0,9767) содержит диалкилнафталины (полосы **I** совпадают с полосами метилэтилнафталинов) и триметилнафталины (**II**) (полосы при 491, 529 и 570 *м*μ). Фракции $C_{13}H_{14}$ (т. кип. 262—268° С, $n^{20}D$ 1,6062, d_4^{20} 1,0055) и $C_{15}H_{18}$ ($n^{20}D$ 1,5851, d_4^{20} 0,9792) состоят также из **I** и **II**, причем во второй преобладают **II**. В фракции $C_{12}H_{12}$ (т. кип. > 270° С, $n^{20}D$ 1,6060, d_4^{20} 1,0044), кроме **I** и **II**, имеются следы тетраметилнафталинов (**III**) (горб при 500 и 535 *м*μ). Фракции $C_{13}H_{14}$ (т. кип. 278—285° С, $n^{20}D$ 1,5962, d_4^{20} 0,9955) и $C_{13}H_{14}$ (т. кип. 270—275° С, $n^{20}D$ 1,6060, d_4^{20} 1,0055) содержат в основном **II** наряду с небольшим кол-вом **I** и **III**. В фракции $C_{13}H_{14}$ (т. кип. 280—287° С, $n^{20}D$ 1,6030, d_4^{20} 1,0013) имеются различные типы **II**. Фракции $C_{14}H_{16}$ (т. кип. 283—290° С, $n^{20}D$ 1,6050, d_4^{20} 1,0099) и $C_{14}H_{16}$ (т. пл. 180—182°) состоят в основном из **III** (максимумы при 499 и 537 или 538 *м*μ). С увеличением т-ры кипения фракций начало спектров сдвигается в сторону длинных волн. По мере увеличения числа заместителей в нафталиновом кольце спектры смещаются в длинноволновую область.

Н. Туркевич

64267. **Определение многоатомных фенолов с помощью 1-фенил-2,3-диметил-4-аминопиразолона-(5). Рихе, Редингер** (Bestimmung mehrwertiger Phenole mit 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-aminopyrazolon-(5). Rieche Alfred, Redinger Lydia), Chem. Technik, 1958, **10**, № 1, 41—42 (нем.)

Известная р-ция фенолов с 4-аминоантипирином (**I**) (РЖХим, 1957, 66451) применена для колич. фотометрич. определения многоатомных фенолов (пирокатехина, гидрохинона, резорцина), *о*- и *м*-крезолов и *п*-ксиленола. Опыты проводили в условиях, предложенных Мартином (Martin, Analyt. Chem., 1949, **21**, 1419); ~40 *мл* нейтр. свежеприготовленного р-ра фенола смешивают с 0,3 *мл* 2%-ного р-ра **I**, 1 *мл* 2 н. NH_4OH и 1 *мл* 2%-ного р-ра $K_3[Fe(CN)_6]$, доводят объем до 50 *мл* и через > 2 мин. измеряют экстинкцию при 428 *м*μ. Окраска устойчива в течение 2 час. Закон Бера соблюдается при конц-ии фенола 300—1200 γ в 150 *мл* р-ра. Метод не применим для анализа смесей фенолов, так как каждый фенол дает с **I** специфич. по оттенку и интенсивности окраску.

Н. Безингер

64268. **Определение бензойной кислоты в присутствии гиппуровой с помощью метода дифференциальной спектрофотометрии. Ридер** (Bestimmung von Benzoesäure neben Hippursäure mit Hilfe einer differential-spektrophotometrischen Methode. Rieder H. P.), Clin. chim. acta, 1957, **2**, № 6, 497—501 (нем.; рез. англ., франц., русск.)

Описано спектрофотометрич. определение смеси гиппуровой (**I**) и бензойной (**II**) к-т в УФ-свете. λ (макс.) **I** 224 *м*μ, λ (макс.) **II** 228 *м*μ. Максим. разница экстинкций **I** и **II** наблюдается при λ_1 246 *м*μ, а миним.— при λ_2 220 *м*μ. При этих двух значениях λ производили измерения экстинкции *E* водн. р-ров в-в при содержании каждого от 0 до 100%. Содержание каждой компоненты в смеси вычисляли по обычным ф-лам для бинарных смесей на основании измерений *E* при 246 и 220 *м*μ. Точность определения ±5 γ%. Построены кривые зависимости величин *E* и $\log E_I/E_{II}$) от состава смеси при λ_1 и λ_2, которые позволяют определять весовое и мол. содержание **I** и **II** в смеси непосредственно по величинам E_{220} и E_{246}.

Ю. Ляндe

64269. **Количественное определение антиоксидантов после отделения их методом хроматографии на полностью ацетилированной фильтровальной бумаге. III. Определение *п*(*п′*-толилсульфониламино)-фенил-*п*-толуидина, ди-*о*-толилэтилендиамина и монобензилового эфира гидрохинона. Зейп** (Quantitative determination of antioxidants, after chromatographic separation on completely acetylated filter paper. III. Determination of 1. *p*-(*p′*-tolylsulphonylamino)-phenyl-*p*-toluidine; 2. di-*o*-tolylethylenediamine; 3. hydroqui-

none monobenzyl ether. Zijp J. W. H.), Recueil trav. chim., 1958, 77, № 2, 129—132 (англ.)

Ранее описанный автором метод определения антиоксидантов в вулканизированной резине применен для колич. определения перечисленных в-в. Для определения *n*-(*n'*-толилсульфониламино)-фенил-*n*-толуидина (I) 1 *г* мелкоизмельченной резины 9 час. экстрагируют C_6H_6 (II), прибавляют II до 10 *мл* и часть р-ра 16 час. хроматографируют на полностью ацетилированной бумаге ватман № 1 смесью C_2H_5OH-II (1 : 1) в восходящем потоке. Пятно I (R_f 0,65) вырезают, 90 мин. экстрагируют II, к экстракту прибавляют 5 *мл* 4%-ного р-ра перекиси 2,4-дихлорбензоила, прибавляют II до 25 *мл* и фотометрируют при 500 *мμ*. Ди-*о*-толилэтилендиамин (III) и монобензиловый эфир гидрохинона (IV) экстрагируют из резины и хроматографируют, как описано выше. Затем пятно III (R_f 0,65) экстрагируют C_2H_5OH, к экстракту прибавляют 0,5 *мл* 1%-ного водн. р-ра диазотированной сульфаниловой к-ты (V) и через 20 мин. 2 *мл* конц. HCl, разбавляют р-р спиртом до 25 *мл* и фотометрируют при 530 *мμ*. Для определения IV хроматографируют смесью II-C_2H_5OH-H_2O (1 : 4 : 1), пятно IV (R_f 0,44) экстрагируют спиртом, прибавляют 10 *мл* 1%-ного водн. р-ра $Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O$, термостатируют при 20°, прибавляют 1 *мл* 0,2%-ного р-ра V в 0,1 н. р-ре HCl в 50%-ном C_2H_5OH, через 10 мин. доводят объем спиртом до 25 *мл* и еще через 15 мин. фотометрируют при 530 *мμ*. Сообщения I, II см. РЖХим, 1958, 1019. Н. Безингер

64270. **Броматометрическое определение некоторых β-нафтолсульфокислот (кислота Шеффера, Р-кислота, Г-кислота) броматом. Л а с л о в с к и й** (Adatok néhány β-naftolszulfonsav (Schäffer-sav, R-sav, G-sav), bromatometriás méréséhez. L a s z l o v s z k y J ó z s e f), Magyar kém. folyóirat, 1958, **64, №** 1, 5—9 (венг.; рез. нем.)

Изучено влияние продолжительности бромирования, избытка бромата и т-ры на точность определения к-т Шеффера (I), Р (II) и Г (III). Наибольшее значение имеет продолжительность бромирования (ПБ). При ПБ > 20 мин. III медленно реагирует с Br, но ее колич. определение невозможно. I хорошо титруется 0,1 н. р-ром $KBrO_3$ прямым методом в присутствии *n*-этоксихризоидина или «обратным» методом Коппешаара при ⩽1—2 мин., так как при бо́льшей ПБ реагирует более чем стехиометрич. кол-во Br. II точно определяется обоими методами, а в присутствии III только обратным методом. С. Розенфельд

64271. **Определение мононитротиофена и динитротиофена в нитробензоле. Л е й б м а н н, В у д с** (Determination of mononitrothiophene and dinitrothiophene in nitrobenzene. L e i b m a n n W l a d i m i r, W o o d s J. T.), Analyt. Chem., 1957, **29, №** 12, 1845—1846 (англ.)

Описан фотометрич. метод определения 0,0005—0,05% мононитротиофена (I) и динитротиофена (II) в нитробензоле (III), основанный на цветной р-ции II с C_2H_5OH и р-ром NaOH, одинаковой для 2,4- и 2,5-II, при которой появляется фиолетовое окрашивание, устойчивое в течение 10 мин. I нитруют до II и рассчитывают его содержание по кол-вам II, найденным до и после нитрования. В отсутствие ацетона динитробензол не мешает. К смеси 5 *мл* III, содержащего I и II, с 5 *мл* C_2H_5OH прибавляют 0,2 *мл* 0,1 н. р-ра NaOH. Через 15 сек. фотометрируют при 540 *мμ*. К 20 *мл* III, содержащего I и II, медленно прибавляют 10 *мл* %-ной HNO_3, выдерживают 15 мин. при комнатной т-ре, охлаждают льдом, разбавляют 50 *мл* воды, отделяют нитробензольный слой, сушат над безводн. Na_2SO_4 и определяют содержание II, как описано выше. Относительная ошибка ±3%. В. Мирошина

64272. **Мурексидная проба в хроматографии на бумаге. Ч а н д а, Ч а к р а б о р т и** (Murexide test in paper chromatography. C h a n d a N. B., C h a k r a b o r t y S.), Nature, 1958, **181, №** 4612, 836, (англ.)

Предложен видоизмененный вариант мурексидной р-ции на пурины (I) (РЖХим, 1954, 20409) с использованием в качестве окислителя вместо Cl_2 10%-ного р-ра хлорамина *T* (II). Бумагу с нанесенным на нее в-вом слегка опрыскивают р-ром II и 1 н. HCl, сушат при 96—98° до исчезновения запаха Cl_2, медленно перемещают над горлом склянки с конц. NH_4OH, снова нагревают 5—10 мин. при той же т-ре и наблюдают образующееся в присутствии I розовое пятно. Иногда надо повторить обработку NH_3. Открываемый минимум мочевой к-ты 1,5 γ, кофеина 18 γ, теофиллина 38 γ, теобромина 1 γ, ксантина 7 γ. В УФ-свете пятна обладают фиолетовой флуоресценцией, и открываемый минимум уменьшается еще в ~3 раза. Н. Полянский

64273. **Количественное определение оксипролина методом хроматографии на бумаге. Р о б е р т с, К о л о р** (Quantitative determination of hydroxyproline by paper chromatography. R o b e r t s H e n r y R., K o l o r M i c h a e l G.), Nature, 1958, **181, №** 4612, 837 (англ.)

Для повышения точности определения оксипролина (I) для проявления окраски рекомендуется использовать вместо изатина (II) более чувствительный и специфичный реактив: р-р 270 *мг* нингидрина, 130 *мг* II и 2 *мл* триэтиламина в 98 *мл* *н*-бутанола, насыщ. водой. 46,8 *мг*%-ный р-р I в 10%-ном изопропаноле хроматографируют 40 час. нисходящим методом, применяя забуференную до pH 8,4 бумагу ватман № 1 и р-ритель, содержащий *м*-крезол в качестве подвижной фазы и имеющий pH 8,4. Хроматограмму высушивают при 60° 1 час, обрабатывают реактивом и после 15 мин. нагревания при 60° фотометрируют пурпурно-красное пятно, образующееся в присутствии I. Н. Полянский

64274. **Исследование аминополисахаридов в почвах. I. Колориметрическое определение гексозаминов в почвенных гидролизатах. С т и в е н с о н** (Investigations of aminopolysaccharides in soils: I. Colorimetric determination of hexosamines in soil hydrolysates. S t e v e n s o n F. J.), Soil Sci., 1957, **83, №** 2, 113—122 (англ.)

Для очистки гексозаминов (I) (основных аминосахаров) от присутствующих в почве (II) и мешающих фотометрич. определению I окрашенных в-в р-р кислотного гидролизата образца (2 *г*) поверхностного слоя II, приготовленного в течение 48—56 час. настаиванием с конц. HCl, пропускают через колонку с анионитом амберлит IRA-400 в CO_3^{2-}-форме и элюируют 0,02 *M* р-ром $NaHCO_3$. Гуминовые в-ва, HCl, органич. к-ты, Fe и Al (последние в виде нерастворимых осадков) задерживаются смолой, а I, сахара (III) и аминокислоты (IV) переходят в элюат. В тех случаях, когда III и IV тоже мешают развитию окраски, элюат дополнительно очищают, пропуская его через колонку с катионитом дауэкс-50 в H^+-форме и элюируя 2 н. HCl. III и IV остаются в колонке, а чистые I переходят в элюат. Для большинства II дополнительная очистка не требуется и I определяют фотометрически в 1-м элюате. Аликвотную часть элюата обрабатывают 2%-ным р-ром ацетилацетона в 1 н. р-ре Na_2CO_3 при 90—91°, прибавляют по охлаждении C_2H_5OH и окрашивающий реактив Эрлиха (2,67%-ный р-р *n*-диметиламинобензальдегида в смеси (1 : 1) C_2H_5OH и конц. HCl), выдерживают 2 часа при 28° и определяют оптич. плотность при 530 *мμ*. При определении I во 2-м элюате его нейтрализуют 2,5 н. р-ром NaOH по фенолфталеину, подкисляют до исчезновения розовой окраски 0,2 н. р-ром HCl в 80%-ном C_2H_5OH и поступают

далее, как описано выше. Метод требует небольшого кол-ва II и пригоден для массовых анализов. Изучение с помощью этого метода разных образцов II показало, что от 7,6 до 24% N в них входит в состав I и что органич. в-во в засеянных II содержит больше I, чем в незасеянных. А. Горюнов

64275. **Разделение монометилированных *n*-нитрофенил-β-глюкозидов на угольной колонке. Джермин** (Separation of monomethylated *p*-nitrophenyl-β-glucosides on a carbon column. Jermyn M. A.), Austral. J. Chem., 1957, **10**, № 4, 455—459 (англ.)

Изучена возможность разделения *n*-нитрофенил-β-глюкозида (I) и моно-О-метил-*n*-нитрофенил-β-глюкозидов (II) при 28° методом градиентного элюирования на малой угольной колонке (15 *г* смеси уголь-целлюлоза, 1 : 1) (РЖХим, 1958, 34098). В качестве элюента употребляли смесь *н*-C_4H_9OH-ацетон. 1 *мл* каждой фракции смешивали с 2 *мл* 1 н. р-ра NaOH, смесь нагревали 10 мин. в кипящей водяной бане и фотометрировали при 400 *мμ*. 2-метиловый эфир I не подвергается щел. гидролизу в указанных условиях; для определения этого в-ва к 2 *мл* элюата прибавляли 2 *мл* 50%-ного р-ра NaOH, смесь выпаривали, нагревали 6 час. при 100° и остаток разбавляли до 10 *мл*. По мере повышения степени сродства адсорбента к адсорбируемому II ширина полосы возрастает, но между отчетливостью пиков II и объемом элюента определенной зависимости нет и предложенным методом не удается достигнуть безукоризненного разделения II. Метод использован для исследования механизма и кинетики метилирования I. Т. Леви

64276. **Точность количественного определения аминокислот методом хроматографии на бумаге с помощью прямой фотометрии. Робертс, Колор** (Accuracy of quantitative paper chromatography in amino acid determination using direct photometry. Roberts Henry R., Kolor Michael G.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 12, 1800—1802 (англ.)

Для разделения и колич. определения 20 аминокислот (А) применен ранее разработанный метод (McFarren E. F., Mills J. A., Analyt. Chem., 1952, **24**, 650), заключающийся в хроматографировании исследуемого р-ра на бумаге ватман № 1 в нисходящем токе двухфазного р-рителя (ДР). Бумагу предварительно пропитывают буферным р-ром с тем же значением pH, какое имеет ДР. Для разделения применяются 7 ДР, содержащих фенолы или метилпиридины в смеси с буферными р-рами и имеющих pH от 1,0 до 12,0. Для хорошего разделения значение pH должно быть выдержано с точностью ± 0,1. После разделения хроматограмму высушивают при высокой т-ре, погружают ее в соответствующий реактив и определяют максим. плотность окрашенного пятна. Возможная потеря А при сушке компенсируется тем, что на одной и той же полоске бумаги одновременно обрабатывают исследуемый и стандартный р-ры А. Испытанию подвергали р-ры, содержащие 40 *мг* А в 100 *мл*. Для каждой А опыт повторяли 9 раз. Отклонение (*S*) вычисляли по ф-ле: $S = \sqrt{[N\Sigma x^2 - (\Sigma x)^2]/N(N-1)}$, где *N* — число определений, *x* — значение одного определения. Треонин, серин, цистин дали отклонения < 1%; аспарагиновая к-та, гистидин, пролин, изолейцин, лейцин, аланин, триптофан, глутаминовая к-та 1—2%; аргинин и валин 2—3%; оксипролин и фенилаланин 3—4%; глуцин и метионин 4—5%; лизин, норлейцин и тирозин 5—8%. Д. Васкевич

64277. **Термомикрометоды идентификации оптических изомеров глутаминовой кислоты. Кофлер, Деланд, Лакур** (Thermomicromethods for identification of glutamic acid antipodes. Kofler Adelheid, Delande N., Lacourt Alice), Microchem. J., 1957, **1**, № 1, 55—57 (англ.)

Изучена кристаллизация *d*-, *l*- и *dl*-глутаминовых к-т (ГК) из р-ра в разб. спирте; *d*- и *l*-изомеры ГК кристаллизуются всегда без воды в виде бипирамидальных призм (форма II) с коэф. преломления ~ 1,50 и 1,62 или в виде шестигранных пластинок (форма I) с профильным углом 73° и коэф. преломления ~ 1,53 и 1,62. Форма I описана впервые. При 140° форма II переходит в форму I, причем призмы формы II становятся непрозрачными. *d*- и *l*-изомеры ГК плавятся при 192—196° с разложением, если вблизи этой т-ры нагреваются со скоростью 4 град/мин. Рацемат выкристаллизовывается из разб. спирта в виде гидрата, имеющего форму прозрачных игл с т. пл. 105—110°. Обезвоженный рацемат ГК и рацемич. смесь *d*- и *l*-изомеров плавятся при 182—184°. На основе проведенных исследований предложен простой и быстрый метод идентификации оптич. изомеров ГК. Пробу исследуемого в-ва (ИВ) нагревают в капле парафинового масла. Если при этом выделяется кристаллизационная вода, то ИВ является гидратом *dl*-ГК. Если предыдущий опыт дал отрицательный результат, то ИВ смешивают с *d*-изомером ГК и перекристаллизовывают из разб. спирта. Появление характерных игл рацемата говорит о том, что ИВ является *l*-изомером, если же иглы не выпадают, то, вероятно, *d*-изомером. Для проверки проводят кристаллизацию ИВ с *l*-изомером. Этим методом могут быть идентифицированы изомеры ГК в кристаллич. ИВ, в р-ре и в сублимате из пятна хроматограммы на бумаге. А. Горюнов

64278. **Определение субмикрограммовых количеств органических соединений. Рибонуклеиновая кислота и ее составляющие. Эрдстрём** (Determination of organic compounds below the microgram range. Ribonucleic acid and its constituents. Edström Jan-Erik), Microchem. J., 1958, **2**, № 1, 71—82 (англ.)

Описаны методы отбора проб, определения объема, экстракции, обработки экстрактов, микрофореза, микрофотометрии в УФ-свете, снятия фотографий, фотометрич. их оценки и расчетов, применяемые при определении рибонуклеиновой к-ты (I) и входящих в ее состав нуклеотидов в индивидуальных клетках. Эти методы дают возможность определения $25—5000 \cdot 10^{-12}$ *г* I и количественного определения нуклеотидов (при помощи микрофореза) при $\geqslant 200 \cdot 10^{-12}$ *г* I. Т. Леви

64279. **Анализ хлорогеновой и кофейной кислот. Раушер, Фойгт** (Beitrag zur Analytik der Chlorogen- und Kaffeesäure. Rauscher K., Voigt J.), Ernährungsforschung, 1957, **2**, № 4, 647—656 (нем.)

При хроматографировании кофейной к-ты (I) на бумаге с помощью смеси *м*-крезола, лед. CH_3COOH и воды (250 : 20 : 240) получены 2 пятна с R_f 0,34 и 0,55, соответствующие *транс*- и *цис*-изомерам. Хроматограмму проявляют 1%-ным р-ром $FeCl_3$ в CH_3OH (серо-зеленые пятна). Для колич. определения хлорогеновой к-ты (II) взбалтывают ее водн. р-р с эфиром для отделения I и адсорбируют II на вофатите L 150 (III). После элюирования р-ром NaOH (IV) II определяют йодометрически. Частичный гидролиз II при действии IV не влияет на результаты. 4—22 *мг* II растворяют в 50 *мл* воды; р-р пропускают через колонку, содержащую 10 *мл* III, и промывают колонку водой. Затем элюируют II с помощью 200 *мл* 3 н. IV, прибавляют к элюату достаточное кол-во 0,1 н. р-ра $KJO_3 + KJ$, подкисляют 0,1 н. соляной к-той (V), прибавляют 1,5 *мл* 2 н. IV и оставляют на 1 час в темноте. После подкисления р-ра 2,5 *мл* 2 н. H_2SO_4 титруют J 0,05 н. р-ром $Na_2S_2O_3$. 1 *мл* 0,05 н. J соответствует 1,77 *мг* II. Погрешность определения 4,5%. II можно элюировать также 0,1—0,5 н. р-ром V. Н. Туркевич

64280. **Определение микроколичеств красителей амперометрическим методом. Часть 1. Амперометриче-**

ское титрование микроколичеств метиленового голубого и метилового фиолетового с помощью кремневольфрамовой кислоты. Огава (Ogawa Tadahiko), Дэнки кагаку. J. Electrochem. Soc. Japan, 1957, 25, № 12, 613—617, E-127—E-128 (японск.; рез. англ.)

Микроколичества метиленового голубого (I) (4,0—0,05 *мг*) и метилового фиолетового (II) (5,77—0,08 *мг*) определяли методом амперометрич. титрования р-рами кремневольфрамовой к-ты (III) с конц-ией 2,800 *мг/мл* и 0,280 *мг/мл*. III реагирует с основными красителями в подкисленном HCl р-ре с образованием нерастворимых осадков. Р-ры I и II перед титрованием подкисляли HCl так, чтобы конц-ия ее в р-ре была 2 и 4 н. Титрование проводили при $E = -0{,}70$ *в* при комнатной т-ре с помощью капельного Hg-электрода (52 капли в 1 мин.) в спец. ячейке для титрования (РЖХим, 1954, 12202; 1957, 12202, 51651; 1958, 46484). Показано, что в этих условиях 1 моль III реагирует с 4 молями I и с 3 молями II. Относительная ошибка определений ±2%. Мешают в-ва, имеющие потенциал восстановления менее —0,70 *в*, и в-ва, реагирующие с HCl, I, II и III. Н. Безингер

64281. **Хроматография смесей некоторых трифенилметановых красителей. Мюллем, Мак-Гиллаври** (Chromatography of some triphenylmethane dye mixtures. Mullem P. J. van, MacGillavry Frieda), Proc. Koninkl. nederl. akad. wet., 1958, C61, № 1, 66—77 (англ.)

С помощью хроматографии на колонках исследованы продажные трифенилметановые красители — метилированные в аминогруппах производные парарозанилина (I). Для разделения использовали батарею из 5 колонок, соединенную общим стоком. Красители вносили в виде почти насыщ. р-ров в C_2H_5OH, по 2—4 капли. Для выбора адсорбента и проявляющего р-рителя разделяли смеси I и наиболее метилированного кристаллического фиолетового. Наилучшее разделение достигается на тальке, предварительно нагретом до появления серой окраски, с помощью смеси 0,2 н. $HCl : C_2H_5OH : H_2O = 3 : 160 : 40$. Продолжительность разделения 48—60 час. Адсорбент после разделения выдавливали из колонки, разрезали, элюировали краситель спиртом, и каждый элюат исследовали спектрофотометрически. Каждый из исследованных красителей делится на 2—4 компоненты, характеризующиеся различными λ(макс.) от 548 до 590 *mμ*. Приведены кривые поглощения продажных красителей и выделенных из них компонент. Наиболее метилированные и соответственно более глубоко окрашенные компоненты адсорбируются в верхней части колонки. Метод дает возможность определять число CH_3-групп (n) в производных I по величине λ(макс.) компоненты, но не положение их у определенных атомов N, λ(макс.) I ($n = 0$) 548 *mμ*, при $n = 2$ λ(макс.) 566 *mμ*, при $n = 4$ λ(макс.) 582 *mμ*, при $n = 6$ λ(макс.) 590 *mμ*. Ю. Лянде

64282. **Количественное определение органических соединений в фенидонгидрохиноновом проявителе методом хроматографии на бумаге. Кунимин э, Уэтакэ** (Kunimine Noborn, Uetaka Shigeru), Конисироку рэбю, Konishiroku Rev., 1957, 8, № 2-3, 51—59 (японск.; рез. англ.)

При определении фенидона (1-фенил-3-дигидропиразолон) (I) и гидрохинона (II) в смеси методом Аксфорда (РЖХим, 1956, 66428) были получены неудовлетворительные результаты для II. Для устранения этого недостатка смесь разделяли хроматографически на колонке, заполненной измельченной фильтровальной бумагой, и II титровали р-ром $KBrO_3$ в присутствии метилового красного. Найдено, что смесь I и II может быть четко разделена методом хроматографии на фильтровальной бумаге, промытой предварительно смесью ацетон + HCl, метанолом и ацетоном. Разделение проводят в восходящем потоке смесью $C_6H_6 + CH_3COOH$ (7 : 1). R_f для I и II равны соответственно 0,99 и 0,08. Пятна I и II вырезали, экстрагировали H_2O и фотометрировали в УФ-свете. Н. Безингер

64283 П. **Метод определения комплексного соединения фторида бора с эфиром в смесях. Уинстен, Кершенбаум** (Method for determining boron fluoride ether complex in a composition. Winsten Walter A., Kirshenbaum Isidor) [United States of America as represented by the United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2787529, 2.04.57

Для определения комплексных соединений (КС) типа $R_2O \cdot BF_3$ (R — алкил) в различных смесях предложен метод, основанный на разложении КС под действием воды, в присутствии растворимой в воде соли неорганич. к-ты и щел. или щел.-зем. металла, высаливающей эфир и ускоряющей его испарение. Определение проводят при т-ре и давлении, обеспечивающих колич. испарение эфира, и кол-во испарившегося R_2O определяют весовым путем (по разности). Напр., к 2 *мл* смеси, содержащей $(CH_3)_2O \cdot BF_3$, прибавляют 2 *мл* воды, смесь помещают в лед. баню и перемешивают ~10 мин. Прибавляют ~3,6 *г* NaF, продолжают размешивание до прекращения испарения эфира и взвешивают. Все компоненты реакционной смеси предварительно точно взвешивают. По весу испарившегося $(CH_3)_2O$ вычисляют кол-во КС; фактор пересчета 2,4783. При добавлении NaF небольшими порциями анализ может быть выполнен при комнатной т-ре. Т. Леви

См. также: определение: метанола 65801; аминокислот 24255Бх; витамина Е 24257Бх; α,β-ненасыщенных альдегидов и кетонов 24262Бх; йода в органич. в-вах 64570

ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ. ПРИБОРЫ, ИХ ТЕОРИЯ, КОНСТРУКЦИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ

Редактор *А. И. Сарахов*

64284. **Стимулированный радиочастотный усилитель на кристаллах (мазер). Ито** (Proposal for a solid state radiofrequency maser. Itoh Junkichi), J. Phys. Soc. Japan, 1957, **12**, № 9, 1053 (англ.)

Теоретически выяснена возможность использования диамагнитных кристаллов, содержащих ядра с большой квадрупольной связью, в качестве рабочего элемента так называемых стимулированных микроволновых усилителей (мазер). При спине ядра $^3/_2$ уровни энергии ядерного спина в слабом магнитном поле (по сравнению с квадрупольными расщеплениями) характеризуются, в порядке возрастания энергии, магнитными квантовыми числами (—, +) (комбинации из чисел $^1/_2$ и $^3/_2$ и $-^3/_2$). Показано, что при насыщении перехода $(-) \to (-^3/_2)$ разность заселенностей уровней $N_- - N_+$ становится отрицательной; следовательно,

при наложении слабого сигнала на частоте $\nu_{+,-} = (\varepsilon_{+} - \varepsilon_{-})h$ появится стимулированное радиочастотное излучение. Мощность излучения может достичь 30 *мвт*. К. Валиев

64285. **Интенсивность и чистота спектров призменных спектральных приборов с прямоугольной апертурой. Миленц** (Intensität und Klarheit der Spektren von Prismen-Spektralapparaten mit rechteckiger Apertur. Mielenz K. D.), Optik, 1958, 15, № 1, 10—29 (нем.; рез. англ.)

Проведено энергетич. сравнение обычных видов освещения щели спектральных приборов. Показано, что при правильном освещении мощность излучения, попадающая в прибор, для всех рассмотренных случаев (изображение источника света на щели и в апертурной плоскости, создание промежуточного изображения и др.) одинакова. Дано определение и точный расчет светосилы различных спектральных приборов: спектрографов, спектрометров и спектроскопов. Вычислена интенсивность линейных и непрерывных спектров, а также чистота линейного спектра как мера чувствительности в эмиссионном спектральном анализе. При всех расчетах количественно учтено поглощение в системе призм. А. Александров

64286. **О точности поляризационных фильтров. Дидерикс** (Zur Genauigkeit von Polarisationsfiltern. Diederichs E.), Optik, 1958, 15, № 1, 35—42 (нем.; рез. англ.)

Исследованы источники ошибок, возникающих при применении поляризационных фильтров для поляриметрич. измерений. Фильтры представляют собой дихроич. искусств. пленки, заключенные между двумя покровными стеклами. Возможные причины ошибок: загрязнения, малые отверстия в пленках и внутренние напряжения в покровных стеклах. Эти напряжения могут еще усиливаться внешними оправами и вызывают двойное преломление. Расчетным и эксперим. путем показано, что ошибки в основном обусловлены качеством покровных стекол. Для устранения ошибок при изготовлении фильтров следует отбирать лучшие стекла. Менее хорошие из отобранных стекол устанавливают не на поляризаторе со стороны падения света, а на анализаторе со стороны наблюдения, так как в этих положениях вызываемые ошибки меньше. Пластичная установка фильтров в оправах уменьшает нежелательные напряжения. Хотя ошибки, вызываемые качеством пленок, очень малы, все же рекомендуется лучшие из них употреблять для поляризаторов.

А. Александров

64287. **Прибор для разложения компонент k_{α_1, α_2} дублета на рентгеновских дифракционных снимках. Чермак** (Přístroj k rozložení složek dubletu k_{α_1, α_2} na roentgenových difrakčních snímcích. Čermak Jan), Českosl. časop. fys., 1957, 7, № 6, 732—739 (чешск.); Чехосл. физ. ж., 1957, 7, № 6, 748—756 (русск.)

Описан потенциометрич. способ разделения компонент k_{α_1} и k_{α_2} фотометрич. кривых рентгеновских дифракционных картин, полученных, напр., с помощью Г—М.-счетчиков. Изложен принцип работы простого прибора, позволяющего выделять из кривой дублета компоненту k_{α_1}, путем выбора сопротивлений, пропорциональных первым членам ур-ния $\varphi(x)$, характеризующего кривую k_{α_1}. Дана оценка ряда факторов, влияющих на точность метода: ошибки в определении отношения интенсивностей разделяемых компонент, неточное определение фона, пренебрежение линиями k_{α_3} и k_{α_4} и др.

Я. Сатуновский

64288. **Колориметрия и фотометрия. II. III. Фотоэлектрический фотометр и колориметр. Хенниг** (Kolorimetrie und Photometrie II. III. Lichtelektrische Photometer und Kolorimeter. Hennig H.), Chem. Labor und Betrieb, 1957, 8, № 12, 493—500; 1958, 9, № 1, 9—14 (нем.)

II. Обсуждены возможные способы построения градуировочных кривых. Приведены описание конструкции и принципы действия визуальных фотометров (фотометра Пульфриха и компенсационного фотометра) и фотометров с фотоэлектрич. регистрацией.

III. Приведено краткое описание конструкции визуального фотометра Пульфриха с приставкой, спектрофотометра Лейтца, фотометра ElkO II и спектрофотометра с монохроматором, изготовляемых фирмой Цейса. Часть I см. РЖХим, 1958, 14127. В. Лыгин

64289. **Стеклянная диффузионная ячейка для измерения свободной диффузии в жидкостях. Клессон, Гехатиа, Сунделоф** (Une cellule de diffusion en verre pour la mesure de la diffusion libre dans les liquides. Claesson S., Gehatia M., Sundelof L. O.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1957, 54, № 11-12, 894—895. Discuss., 895 (франц.)

Для изучения диффузии в органич. р-рителях, обладающих коррозионным действием, напр. в диметилформамиде и трихлоруксусной к-те, разработан прибор, сделанный целиком из стекла. Р-р сначала отделен от р-рителя пузырьком воздуха в капиллярной трубке. При переведении р-ра в широкую часть сосуда пузырек исчезает и начинает происходить диффузия растворенного в-ва. Б. Анваер

64290. **Физика современных пароструйных и, в частности, диффузионных насосов. Нёллер** (The physics of modern vapour pumps with particular reference to diffusion pumps. Nöller H. G.), Vacuum, 1955, (1957), 5, 59—76 (англ.; рез. франц.)

Исследованы условия, возникающие в струе пара рабочего в-ва насоса, и, в частности, механизм сжатия газа в форвакуумном пространстве. Изучена диффузия откачиваемого газа, в том числе его способность проникать в струю пара, и факторы, определяющие скорость откачки. Рассмотрены рабочие условия в диффузионном и эжекторном насосах и определены границы применения. Подробно обсуждены вопросы, связанные с использованием масла в диффузионных насосах, и, в частности, проблемы предельного вакуума и обратного потока. Намечены перспективы развития диффузионных насосов.

Из резюме автора

64291. **Характеристики газобаластных насосов при откачке паров. Пауэр, Кенна** (Vapour pumping characteristics of gas ballast pumps. Power B. D., Kenna R. A.), Vacuum, 1955 (1957), 5, 35—58 (англ.; рез. франц.)

Описан механизм загрязнений масла, возникающих при откачке паров механич. масляным насосом, и приведены ф-лы предельной скорости откачки газобаластным насосом. при которой отсутствует конденсация откачиваемого пара. Проведенные эксперименты показали, что в случае нерастворимых в масле паров полученная предельная скорость может быть значительно превышена без увеличения загрязнения масла и сильного ухудшения работы насоса. Характеристики, полученные при откачке растворимых в масле паров, позволили сделать вывод, что фактическая скорость откачки ближе к теоретич. в случае газобаластных насосов, имеющих бо́льшую рабочую т-ру и производительность. Из резюме автора

64292. **Конструкция и рабочие характеристики насосов Рута. Тес** (Roots pumps design and performance features. Thees R.), Vacuum, 1955 (1957), 5, 25—34 (англ.; рез. франц.)

Рассмотрены рабочие характеристики насосов Рута,

имеющих высокую производительность в миллиметровом диапазоне давлений. Недостатком таких насосов является ограниченная степень сжатия газа и большое выделение тепла. Приведены результаты измерений, предпринятых для расширения рабочего диапазона давлений насосов Рута. Из резюме автора

64293. **Простые спаи огнеупор — металл и стекло — металл.** **Джеймисон** (Simple refractory-metal and glass-metal seals. Jamieson W. D.), J. Scient. Instrum., 1958, 35, № 2, 73 (англ.)

Описана применимая в лабор. условиях технология изготовления герметичных спаев огнеупоров и стекла с металлами. Путем нанесения колл. р-ра и последующего прогрева в течение ~ 1 часа при т-ре $\sim 200°$ на огнеупоре или стекле создается электропроводящий слой графита, который затем покрывается Cu электролитич. методом. Герметичные спаи такой поверхности с металлич. трубами или фланцами могут быть получены с помощью обычных припоев (60 : 40 или 50 : 50 Sn-Pb-сплавы). Л. Абрамович

64294. **Прибор для исследования систем газ — металл и результаты измерений в системе тантал — кислород.** **Гебхардт, Сегецци** (Gerät zur Untersuchung von Gas-Metall-Systemen und Meßergebnisse im System Tantal-Sauerstoff. Gebhardt Erich, Seghezzi Hans-Dieter), Z. Metallkunde, 1957, 48, № 8, 430—435 (нем.; рез. англ.)

Описана высоковакуумная аппаратура для изучения поведения систем газ — металл в диапазоне давлений $5 \cdot 10^{-6}$ — 1 *мм* рт. ст. и т-рах от 20° до т-ры плавления исследуемого металла. Во время опыта могут быть измерены давление газа, т-ра, электрич. сопротивление, газовыделение и изменение излучательной способности образца. Действие описанной аппаратуры иллюстрируется на примере исследования обезгаживания кислородсодержащего Ta при 2500° и давл. $5 \cdot 10^{-6}$ *мм* рт. ст. Обнаружено, что электрич. сопротивление Ta линейно зависит от конц-ии растворенного кислорода, увеличиваясь на 44% при росте конц-ии кислорода на 1 ат.% при 0°. Добавочное сопротивление, возникшее за счет растворения кислорода, не зависит от т-ры, в то время как полное сопротивление Ta растет линейно при увеличении т-ры от 0° до 1000°. Приведен схематич. чертеж описанной аппаратуры и полученные с ее помощью графич. зависимости, характеризующие поведение системы Ta — кислород. Л. Абрамович

64295. **Применение системы фотопленка — сцинтиллирующий кристалл для регистрации гамма-излучения.** **Коган Р. М., Переяслова Н. К.,** Приборы и техн. эксперимента, 1957, № 4, 25—27

Приводятся эксперим. данные по использованию системы сцинтиллирующий кристалл NaJ(Tl) — фотопленка ФС-3 для дозиметрии γ-излучения. Установлено, что чувствительность такой системы в 10^3 — 10^4 раз выше, чем при непосредственном применении фотопленки. Указаны пути усовершенствования этой системы. Резюме авторов

64296. **Исключение влияния рассеянного γ-излучения при эталонировании радиометров.** **Шилов А. С.,** Атомная энергия, 1958, 4, № 1, 84—87

64297. **Сцинтилляционные счетчики с установкой типа «Б». I.** **Виноградов А. Ф.,** Изв. АН СССР. Сер. физ., 1958, 22, № 1, 83—87

Показано, что нестабильность работы сцинтилляционного счетчика с пересчетной установкой типа «Б» вызывается изменением во времени коэф. усиления фотоэлектронного умножителя (ФЭУ) в результате изменения питающего высокого напряжения. Для стабилизации работы ФЭУ предложена схема, основанная на расфокусировке электронного пучка. В отличие от Шерра и Герхарта (Sherr R., Gerhart I. B., Rev. Scient. Instrum., 1952, 23, 770), автор применил не одно, а два опорных напряжения и прогрессивный делитель. 1-е опорное напряжение 56—60 *в* включается между 5-м и 6-м, а второе 80—94 *в* — между 10-м и 11-м динодами ФЭУ-19. Таким способом получались «плато» протяженностью 100—300 *в* на вольтамперной характеристике ФЭУ. Для повышения эффективности счета, особенно для малых энергий, автор рекомендует заменять в выносном блоке БГС лампу 6Ж7 на 6Ж4 и одновременно укорачивать кабель БГС вдвое. Еще лучше применять блок БСС. Автор сконструировал счетное устройство с установкой «Б» и тремя сцинтилляционными счетчиками: для β-излучения с эффективностью, равной эффективности торцового газового счетчика с окном 1 *мг/см²* и диам. 25 *мм*; для γ-излучения с эффективностью в 15—20 раз большей, чем у газового счетчика, и для α-излучения с эффективностью немного меньшей, чем у установки «Д». В. Левин

64298. **О точности измерения с помощью самогасящего счетчика.** **Константинов А. А.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та метрол., 1957, вып. 30 (90), 143—148

Точность измерений счетчиков (С) обусловливается наклоном плато, обусловленным ложными импульсами (ЛИ), не связанными с прохождением ионизирующей частицы через С, и увеличением счетного пространства (СП) С. Для определения числа ЛИ применен метод анализа импульсов по амплитудам при небольших загрузках С. Этот метод затруднительно применить к 4π-С, работающему при больших загрузках. При работе с 4π-С можно исключить ЛИ созданием большого принудительного мертвого времени, превышающего мертвое время и время восстановления С с помощью спец. установки. В этой установке импульс от С поступает на унивибратор, который дает на нить С также отрицательный импульс, по продолжительности превосходящий мертвое время и время восстановления С. Вторичные электроны, попадая в принудительное время, не создают ЛИ. Однако и при полном исключении ЛИ может наблюдаться наклон плато за счет увеличения СП при повышении напряжения на С; при этом наклон при γ-загрузках гораздо больше, чем при β-загрузках. 2—2,5-кратное увеличение плато достигается тщательной полировкой поверхности Cu- и Al-С. Такой же обработкой получен как бы «самогасящий» плоскопараллельный С, изготовленный из полированных Al-плоскостей. При сопротивлении 1 *Мом* и начальном напряжении 2500 *в* этот С имел рабочую область шириной 100 *в*. Благодаря полировке Al-катода С 1) не переходят в разряд от большой загрузки; 2) имеют плато, более широкое в 2—2,5 раза, чем обычные Al-С; 3) не требуют «отдыха» при возврате от повышенного напряжения к нормальному; 4) совершенно не чувствительны к видимому свету и 5) имеют полупроводящий поверхностный слой на катоде. Н. Полянский

64299. **Пробоотборник для радиоизотопов.** **Сивьер, Брейн, Куинтон, Бойд, Бесфорд** (An isotope dispenser. Sivyer A., Brain E. W., Quinton A., Boyd D. H. S., Besford H.), Brit. J. Radiol., 1958, 31, № 361, 55—56 (англ.)

Описан простой манипулятор для отбора проб радиоактивного р-ра. Свинцовая защита занимает мало места и легко снимается. Вся конструкция рассчитана для работы с активностью до 200 *мкюри*. В. Громов

64300. **Пластмассовые сцинтилляторы на основе полистирола. II.** **Андреещев Е. А., Барони Е. Е., Ковырзина К. А., Розман И. М., Шония В. М.,** Изв. АН СССР. Сер. физ., 1958, **22, № 1,** 67—69

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 34817.

64301. **О перезарядке как способе получения «однолинейчатых» масс-спектров.** **Тальрозе В. Л.,** При-

боры и техн. эксперимента, 1957, № 5, 116—117

Предлагается метод получения «однолинейчатых» или «малолинейчатых» масс-спектров путем ионизации молекул исследуемых в-в в процессе перезарядки с различными ионами. Если энергия нейтр-ции бомбардирующего иона больше потенциала ионизации молекулярного иона исследуемого в-ва, но меньше потенциала появления осколочного иона, то в масс-спектре не будет осколочных линий. Указано на перспективность применения метода для масс-спектрометрич. изучения свободных радикалов, а также для анализа малых кол-в непредельных углеводородов в присутствии предельных. Чувствительность масс-спектрометра с перезарядкой принципиально можно сделать не хуже, чем у масс-спектрометра с ионизацией электронами. Е. Франкевич

64302. **Конструкция вакуумных микротермовесов с графической записью, основанных на принципе весов Мак-Бэна. Барре** (Réalisation d'une microthermobalance sous vide à enregistrement graphique à partir de la balance de Mac Bain. Barret Pierre), Bull. Soc. chim. France, 1958, № 3, 376 (франц.)

Описано приспособление к разработанному ранее устройству (РЖХим, 1958, 11131) для оптич. проектирования удлинения кварцевой спирали (КС) весов Мак-Бэна, позволяющее производить автоматич. запись. Оптич. система подает световое изображение на фотоэлемент самописца. При чувствительности КС 1 *мм/мг*, термостатировании КС с точностью до 0,1° и 50-кратном увеличении точность записи составляет 0,004 *г*. Б. Анваер

64303. **Определение коэффициента теплопроводности газов универсальным плоским бикалориметром. Левин Г. М.**, Приборы и техн. эксперимента, 1958, № 1, 102—105

Сконструированный прибор, благодаря ряду особенностей (герметичность рабочих камер, равномерность исследуемого слоя и возможность измерять его толщину после сборки прибора, а также изменять ее простой сменой установочных колец и т. д.) может быть использован для прямых и косвенных измерений величин коэф. теплопроводности λ газов, жидкостей и твердых тел. Сопоставление полученных значений λ для ряда сухих газов с табличными данными и анализ погрешностей рядов измерений показали практич. пригодность прибора. Резюме автора

64304. **Видоизменение метода Рюхардта. Кристи, Ризер** (Modification of Rüchardt's experiment. Christy R. W., Rieser L. M., Jr), Amer. J. Phys., 1958, 26, № 1, 37—38 (англ.)

Метод, предложенный Рюхардтом для определений $\gamma = C_p/C_v$ (Rüchardt E., Physik. Z., 1929, 30, 58), при котором измеряется период r колебаний стального шарика, находящегося в трубке, вертикально насаженной на горловину сосуда с газом, испытывающем при этом адиабатич. сжатие, требует тщательной подгонки размеров шарика и трубки. Авторы предложили непрерывно впускать исследуемый газ в нижнюю часть сосуда для компенсации утечки газа. Данные, полученные для различных газов, отклоняются от принятых значений от —1,4% (воздух) до —6,4% (He). Расчет производится по ф-ле $\gamma = 4\pi^2 mV/A^2 pr^2$, где m — масса шарика, A — площадь поперечного сечения шарика, V — объем сосуда, p — давление газа в сосуде. А. Золотаревский

64305. **Изучение химических реакций при высокой температуре. Часть I. Вакуумная печь с автоматическим регулированием температуры. Томонари, Такахаси, Токава, Аракава** (Tomonari Tadao, Takahashi Masao, Tokawa Senichi, Arakawa Hideo), Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1957, 25, № 9, 475—481, E-97—E-98 (японск.; рез. англ.)

Описана высокотемпературная вакуумная печь на 2500—3000° с автоматич. регулировкой т-ры. Нагреватель печи представляет собой графитовый цилиндр длиной 900 и внутренним диам. 50 *мм*. Для увеличения электрич. сопротивления в средней части цилиндра сделаны продольные пазы. Автоматич. регулировка т-ры обеспечивается с помощью фотоэлектрич. или термопарного пирометра, управляющего работой индукционного регулятора в цепи питания печи. Мощность печи 50 *квт*. Желаемая т-ра достигается через 30 мин. и регулируется с точностью ±2°. Программный контроль имеет точность ± 5°. Г. Березин

64306. **Люминесцентный τ-метр нового типа. Патек** (Luminiscenční «taumetr» nového principu. Pátek Karel), Českosl. časop. fys., 1957, 7, № 6, 729—731 (чешск.): Чехосл. физ. ж., 1957, 7, № 6, 744—747 (русск., рез. англ.)

Описан τ-метр нового типа, разработанный и примененный в Физич. ин-те Чехословацкой АН для измерения времени релаксации люминесценции и других процессов, протекающих по простейшему закону $\exp(-t/\tau)$. Действие τ-метра основано на принципе преобразования явления релаксации в электрич. процесс, адекватный изучаемому. В τ-метре применены усилители, дающие выходной ток, пропорциональный логарифму фототока или некоторым другим электрич. характеристикам. Я. Сатуновский

64307. **Изучение автоматической регистрирующей установки для кулонометрического титрования. I. Принцип действия и устройство установки для кулонометрического титрования. II. Условия работы при кулонометрическом титровании. Такахаси, Ники, Сакураи** (Takahashi Takeo, Niki Eiji, Sakurai Hiroshi), Бунсэки кагаку, Bunseki kagaku, Japan Analyst, 1958, 7, № 2, 93—98, 98—103 (японск.; рез. англ.)

I. Сконструирован автоматич. прибор для кулонометрич. титрования восстановителей р-ром Br_2, получаемым электролитич. окислением KBr. Потенциал индикаторного электрода в ячейке для титрования преобразуется в переменноточный сигнал, который усиливается и после повторного преобразования в постоянный ток используется для получения Br_2. Сила тока i получения Br_2 автоматически устанавливается в соответствии с конц-ией c титруемого в-ва. Теор. рассматриваются соотношения между i и c с точки зрения влияния избытка свободного Br_2 на входное напряжение усилителя постоянного тока.

II. Изучено влияние различных факторов на качество записи кривых титрования на автоматич. установке для кулонометрич. титрования As_2O_3 р-ром Br_2. Необходимое условие пропорциональности между током получения Br_2 и определяемой конц-ией As_2O_3 достигается уменьшением скорости подачи титрующего агента (хотя стабильность записи при этом ухудшается). Найдены оптимальные значения чувствительности усилителя и напряжения, включенного в цепь индикаторного электрода ячейки для титрования. Ю. Плесков

64308. **Оценка предельных токов наложенных полярограмм на основании измерений сил тока. Йосепович** (Szuperponált polarogrammok értékeléséről határ alatti áramerősség mérése alapján. Josepovits Gyula), Magyar tud. akad. Kém. tud. oszt. közl., 1957, 9, № 3, 233—243 (венг.)

Описан метод определения предельных токов при полярографич. анализе р-ров, волны различных компонентов которых сливаются. Метод применим, если разность сил тока какого-нибудь деполяризатора при двух произвольно выбранных потенциалах пропорцио-

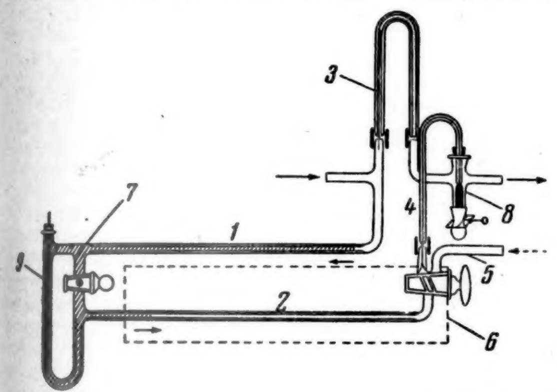
мальна конц-ии деполяризатора. Это условие выполняется как в случае обратимых диффузионных процессов, так и в случае необратимых, но чисто восстановительных или окислительных процессов. Необходимая воспроизводимость потенциалов достигается одновременным использованием двух капельных электродов и двух гальванометров. Погрешность метода 7%. С. Розенфельд

64309. **Устройство для одновременного извлечения растворителя из нескольких растворов. Хагитани, Окуни,** Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1957, 10, № 8, 424 (японск.)

Устройство, позволяющее одновременно удалять р-ритель из нескольких р-ров, состоит из жидкостной бани, в которую помещено несколько пробирок, соединенных с верхней частью обычного холодильника. В каждую пробирку герметично вставлена капельная воронка с р-ром. Р-р из капельных воронок капает в пробирки, р-ритель испаряется, пары р-рителя конденсируются в холодильнике и собираются в сборник. Ли Мен-юн

64310. **Введение индикаторных количеств примесей в газовый поток. Херш, Уитл** (Injecting trace impurities into a gas stream. Hersch P., Whittle J. E.), J. Scient. Instrum., 1958, **35**, № 1, 32—33 (англ.)

Разработан прибор для непрерывного введения примеси в газовый поток (100 *мл/мин*) при постоянной конц-ии от 10 : 10^6 до 100 : 10^6 объемн. ч. несущего газа



(см. рис.). Столб жидкости в *1* служит поршнем, управляемым разностью давлений, которая задается газовым дросселем *3*. Конц-ия примеси не зависит от колебаний потока несущего газа, так как скорость движения поршня пропорциональна скорости потока. Повторное заполнение бюретки *2* примесью через кран *5* быстро осуществляется возвращением жидкости в *1* через некапиллярную перемычку *7*. Конц-ия примеси регулируется выбором жидкости поршня и изменением длины Ni-проволоки, вводимой в жидкостный дроссель *9*. Тонкая настройка производится изменением длины проволоки в *3*. Влияние колебаний т-ры устраняется теплоизоляцией *6*. Hg-затвор *8* служит для прекращения введения примеси, поступающей через капилляр *4*. Применение поршня из смеси глицерина и воды (7 : 3 объем. ч.) позволяло, используя воздух как примесь, получить в чистом N_2 конц-ию O_2 6 : 10^6 объемн. ч. при разбросе $\leqslant 2\%$. Более низкие конц-ии (до 0,1 : 10^6) могут быть получены разделением потока с конц-ией 10 : 10^6 в отношении 99 : 1 (с помощью двух капилляров с проволоками), очищением бо́льшего потока от примеси и последующим смешением обоих потоков. Э. Финкель

64311. **Новый метод нахождения распределения соотношения осей в анизотропных частицах дисперсных систем. Шульце** (Über eine Methode zur Ermittlung der Häufigkeitsverteilung von Achsenverhältnissen (formanisotroper) disperser Systeme. Schulze D.), Exptl. Techn. Phys., 1957, **5**, № 3, 128—132 (нем.)

Предлагается простой и удобный метод обработки микрофотографий дисперсных систем, который дает возможность определить распределение частиц систем по их размерам и по анизотропии их формы (соотношению наибольшего и наименьшего размеров частиц). Отношение осей частицы измеряется угловым шаблоном, а отнесение частицы к тому или иному классу, в зависимости от ее величины и формы, производится с помощью спец. номограммы. Э. Казбеков

64312. **Поточный метод измерения критического пересыщения для заданных ядер конденсации. Измайлова Г. И., Прохоров П. С.** В сб.: Исслед. облаков, осадков и грозового электричества. Л., Гидрометеоиздат, 1957, 101—102

Разработан метод определения крит. пересыщения по появлению видимого тумана при смешении потока теплого влажного воздуха с потоком сухого холодного воздуха, содержащего ядра конденсации. Величина кристаллов, служащих ядрами конденсации, определялась электронномикроскопически. Крит. пересыщение для паров воды над кристаллами NaCl, имеющими размеры от $2 \cdot 10^{-5}$ до $3{,}6 \cdot 10^{-6}$ *см*, получается соответственно от 0,84 до 1,33. М. Баранаев

64313. **Поточный метод измерения критического пересыщения для ядер конденсации. Измайлова Г. И., Прохоров П. С., Дерягин Б. В.,** Тр. Ин-та физ. химии. АН СССР, 1957, вып. 6, 158—161

См. пред. реф.

64314. **Практический метод определения толщины слоев жиров органического происхождения на олове, жести и других металлических поверхностях. Трийа, Шрейбер** (Méthode pratique de détermination de l'épaisseur des couches grasses d'origine non minérale sur l'étain, le fer blanc et d'autres surfaces métalliques. Trillat J.-J., Schreiber B.), Chimie et industrie, 1957, **78**, № 5, 476—479 (франц.)

Для определения небольших кол-в животных и растительных жиров на жести и других металлич. поверхностях предложен метод, основанный на использовании липорастворимых красителей, напр. черного церола В, черного судана В. Испытуемую поверхность смачивают р-ром красителя в смеси спирта с глицерином и через 3—4 мин. прополаскивают водой. Окрашиваются лишь места, на которых был слой жира. Метод позволяет обнаружить слои толщиной 200—300 А. Экстракция окрашенного слоя бензолом и колориметрирование р-ра позволяет оценить толщину слоя. И. Слоним

64315. **Об определении влажности грунтов и твердых веществ с помощью прибора, измеряющего изменение диэлектрической константы. Лежён, Арну** (Sur le dosage de l'humidité des sols et de substances solides au moyen d'un appareil fondé sur les variations de la constante diélectrique. Lejeune Géorges, Arnould Géorges), C. r. Acad. sci., 1958, **246**, № 8, 1217—1219 (франц.)

Предложен метод определения влажности грунтов и других твердых в-в, основанный на значительном различии диэлектрич. константы воды и сухого грунта. В индукционный контур между пластинами конденсатора помещался образец грунта, а вызванное им изменение режима колебательного контура компенсировалось емкостью переменного конденсатора, включенного параллельно исходному. Установка калибруется по ряду влажных грунтов с известным содержанием влаги и полученная кривая (изменение емкости конденсатора — процент влажности) используется при массовых определениях. Способ пригоден также для опре-

деления влажности других твердых в-в (целлюлоза, силикагель и т. д.). Ю. Третьяков

64316 П. Разделение ионов методом сообщения им неодинаковой энергии. Хипл (Analysis by imparting inequal energies to ions. Hipple John A., Jr), Пат. США 2764691, 25.09.56

Предлагаемый масс-спектрометр основан на создании пучка ионов с приблизительно одинаковыми импульсами, но с различными энергиями и с последующим разделением ионов по энергиям. Ионизация газовой смеси производится узким пульсирующим пучком электронов. Пульсирующее поле (типа прямоугольной волны) в пространстве ионизации ускоряет ионы в направлении, перпендикулярном пучку электронов. Импульс ускоряющего напряжения подается в момент выключения электронного пучка. При этом легкие ионы ускоряются больше, чем тяжелые. Вышедший из пространства ионизации пучок ионов проходит затем тормозящее поле, задерживающее ионы с малыми энергиями. Чтобы выделить ионы заданной энергии, к коллектору прикладывается дополнительное пульсирующее тормозящее поле, амплитуда и частота которого таковы, что исследуемые ионы за период один раз отражаются и один раз проходят к коллектору, создавая в его цепи ток, регистрируемый обычными методами. Настройка прибора на определенные массы производится либо изменением расстояния пролета ионов до коллектора, либо подбором амплитуды и частоты ускоряющего и тормозящего напряжений. М. Щербакова

64317 П. Масс-спектрометр. Уэлс (Mass spectrometer. Wells William H.) [Bendix Aviation Corp.]. Пат. США 2774882, 18.12.56

Предложен масс-спектрометр, в котором пульсирующий электронный пучок производит ионы газа с примерно одинаковыми импульсами. В момент выключения электронного пучка импульс напряжения длительностью 1—2 μсек. ускоряет ионы в направлении, перпендикулярном к электронному пучку. Образовавшийся пучок ионов проходит через щель, затем фокусирующий электрод и попадает в электростатич. поле, направленное перпендикулярно первоначальному направлению ионов. Вертикальное отклонение ионов, вызванное действием этого поля, пропорционально массе иона. Поэтому, перемещая диафрагму со щелью, установленную после отклоняющих пластин, в вертикальном направлении, можно пропускать на коллектор пульсирующий ионный пучок нужной массы. Настройку на различные массы можно также производить путем изменения либо импульса ионов, либо величины отклоняющего потенциала. М. Щербакова

64318 П. Масс-спектрометр. Уайли (Mass spectrometer. Wiley William C.) [Bendix Aviation Corp.]. Пат. США 2774883, 18.12.56

Предложен масс-спектрометр прямопролетного типа, отличающийся от других подобных устройств повышенной разрешающей способностью. Действие прибора заключается в следующем: пульсирующий пучок электронов ионизирует газы в пространстве, ограниченном двумя электродами. В момент выключения пучка электронов на ограничивающие электроды подается импульс напряжения в направлении, перпендикулярном электронному пучку. Под действием этого напряжения ионы проходят через щель в ограничивающем электроде и попадают в пространство, где они разгоняются электростатич. потенциалом, много бо́льшим вытягивающего пульсирующего напряжения, в результате чего достигается компенсация разброса ионов по энергии из-за конечной ширины электронного пучка. Далее ионы через щель следующего электрода поступают в пространство, свободное от полей, и проходят расстояние до коллектора за разные интервалы времени в соответствии с их массами. Коллектор соединен с осциллографом, который периодически запускается одновременно с подачей импульсов, действующих в пространстве ионизации. М. Щ.

64319 П. Масс-спектрометр. Уайли (Mass spectrometer. Wiley William C.) [Bendix Aviation Corp.]. Пат. США 2774881, 18.12.56

Предложена конструкция масс-спектрометра с разделением ионов по времени пролета. Узкий пульсирующий электронный пучок производит ионизацию в пространстве, ограниченном двумя электродами, один из которых выполнен в виде сетки. В момент выключения электронного пучка на ограничивающие электроды подается импульс напряжения, перпендикулярный направлению электронного пучка. Под действием этого импульса образовавшиеся ионы проходят через сетчатый электрод, разгоняются полем той же напряженности в следующем промежутке и через щель последнего электрода попадают в пространство дрейфа, где разделяются по времени пролета перед тем, как попасть на коллектор. Для повышения разрешающей способности последний электрод и коллектор располагаются на таком расстоянии от средней линии электронного пучка, что ионы одной и той же массы, образовавшиеся в различных местах пространства ионизации, достигнут коллектор в одно и то же время. Для получения такой фокусировки эти расстояния должны относиться как 1 : 2. М. Щербакова

64320 П. Масс-спектрометр. Шелман (Mass spectrometer. Shelman Cecil B.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2772365, 27.11.56

Предложен масс-спектрометр, имеющий следующее устройство: эмиттируемые катодом электроны ускоряются между параллельно расположенными сетками, в пространстве между которыми происходит ионизация исследуемого газа. Ионы ускоряются в промежутке между этими сетками и следующей группой из трех сеток. Величина ускоряющего потенциала колеблется в пределах 1—2 *в* с частотой 60 *гц*. Затем ионы проходят 5 групп сеток по 3 сетки в каждой. На средние сетки накладывается радиочастотный модулированный потенциал. В результате этого ускоряются ионы, обладающие определенной скоростью и, следовательно, массой. Пройдя потенциальный барьер из трех сеток, задерживающий ионы с меньшими энергиями, и двойную сетку, подавляющую фон, ионы достигают коллектора. Ионные токи регистрируются при помощи резонансного усилителя, настроенного на частоту модуляции. Применение «плавающего» ускоряющего напряжения несколько снижает чувствительность масс-спектрометра, но зато резко снижает зависимость высоты ионного пика от стабильности ускоряющего потенциала. А. Ворсин

64321 П. Многопестиковая ступка для растирания порошков или смешивания жидкостей. Татибана Хид. Японск. пат. 3086, 23.04.56

На корпус ступки надевается металлич. кольцо, опирающееся на 4 пружины, с помощью которых ступка поддерживается в горизонтальном положении. В ступку входит вращающийся диск, в котором закреплены под разными углами 3 пестика различной длины. Разные углы и неодинаковая длина пестиков при вращении диска вызывают покачивание ступки и дополнительное размешивание продукта. Ли Мен-юа

См. также: Спектрометр для исследования парамагнитного резонанса 63472. Генератор аэрозолей 63977. Приборы, применяемые в аналитической химии 64160. Денситометр 64759. Прибор для определения вязкости 64765. Прибор для измерения седиментации цемента 65219. Вискозиметр 65600

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Рефераты 64322—64661 **№ 19** **10 октября 1958 г.**

II

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редактор *М. Е. Вольпин*

64322. **Изомерия и полиморфизм енольных эфиров дибензоилметана. III. Изомерия и полиморфизм β-этоксихалкона.** Икэда (Ikeda Kenro), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 2, 302—304 (японск.)

Действием на дибензоилметан (I) с т. пл. 78° диазоэтана в эфире (охлаждение, 2 дня) получен β-этоксихалкон (II), т. пл. 75° (IIа), который при стоянии на воздухе превращается в (IIб), т. пл. 42—43°. При стоянии (2 дня) IIб в петр. эфире (охлаждение) образуется (IIв), т. пл. 81°. IIв и ранее известные образцы II, т. пл. 63, 75 и 78° (IIг) являются полиморфными модификациями и обладают *цис*-конфигурацией. Наиболее устойчив IIг, в который переходят все остальные формы при хранении. *Цис*-конфигурация полиморфов подтверждена УФ- и ИК-спектрами, а также рентгенограммами. IIа и IIб имеют *транс*-конфигурацию, что подтверждено УФ-спектром и рентгенограммами, IIа и IIб также превращаются в IIг. В гептановом р-ре II образует равновесную смесь *цис-транс*-форм (65 : :35 мол.%). При обработке I диазопропаном в эфире образуется лишь *цис* β-пропоксихалкон с т. пл. 59°. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 47897.

Л. Яновская

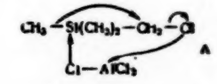
64323. **Свойства и реакции некоторых органических ионов. Гинзбург О. Ф., Порай-Кошиц Б. А.,** Тр. Ленингр. Технол. ин-та им. Ленсовета, 1958, вып. 45, 105—114

Совпадение данных по основности триарилкарбинолов (ТА), полученных непосредственным измерением и на основании исследования медленной р-ции гидролиза соответствующих трифенилметановых красителей (ТК), показывает, что диссоциация ТА и гидролиз ТК являются взаимно противоположными р-циями $[(n\text{-}XC_6H_4)_3C]^+ + H_2O \rightleftarrows H^+ + (n\text{-}XC_6H_4)_3C \equiv COH$. Это опровергает взгляды Ганча, согласно которым гидролиз ТК протекает через стадию образования «аммониевого основания», медленно перегруппировывающегося затем в «псевдооснование» строения ТА. Потенциометрич. титрованием диазосоединений, проводимым с различной скоростью, показано, что и в этом ряду наблюдается явление «медленной нейтрализации». При действии щелочи катион диазосоединения ведет себя как двуосновная непротонная к-та, связывает 2 *экв* гидроксил-ионов и превращается в диазоанион $RN_2^+ + OH^- \rightleftarrows RN_2OH$; $RN_2OH + OH^- \rightarrow RN_2O^- + H_2O$, причем вторая р-ция протекает немного быстрее, так что фактически соединения RN_2OH в р-ре нет. В р-ции азосочетания вступает только диазокатион. При обратном титровании диазоаниона к-той образуется нитрозамин $RN{=}NOH$, перегруппировывающийся затем в диазогидрат $RN(H)N{=}O$, являющийся более сильной к-той и вступающий с нитрозамином в кислотно-основное взаимодействие, результатом которого является образование диазокатиона, диазоаниона и молекулы воды. Если титрование не доводить до конца, то pH р-ра начинает самопроизвольно повышаться до значения 7,6, которое, по-видимому, характерно для соли диазокатиона и диазоаниона. Приведенная схема опровергает представление Ганча о наличии пространственных таутомеров диазосоединений, названных им *син*- и *анти*-диазотатами.

Н. Спасокукоцкий

64324. **Реакции производных тетраметилсилана с электрофильными реагентами и обсуждение концепции «иона силикония». Хуан Чжи-тан, Ван Бао-жэнь** (Huang Chin-tang, Wang Pao-jen), Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1957, **23**, № 4, 291—298 (кит.); 298—306 (англ.)

Найдено, что производные тетраметилсилана $(CH_3)_3SiCH_2X$ (I) в отличие от подобных им соединений неопентила не подвергаются мол. перегруппировке при действии электрофильных реагентов и дают только нормальные продукты р-ций (ниже указаны X, реагент, продукт р-ции, выход в %, константы): J, CH_3COOAg, $(CH_3)_3SiCH_2OCOCH_3$, 85,8, т. кип. 137—138,8°/770 *мм*, $n^{20}D$ 1,4100; J, Ag_2SO_4, $[(CH_3)_3SiCH_2O]_2SO_2$, 12, т. пл. 78,4—78,8°; OH, 48%-ная HBr, $(CH_3)_3SiCH_2Br$, 72, 115—117°/757 *мм*, $n^{20}D$ 1,4433, *изо*-тиуроний пикрат, т. пл. 197—197,5°; OH, PBr_3, $(CH_3)_3SiCH_2Br$, 67; OH, $SOCl_2$, $(CH_3)_3SiCH_2Cl$, 73,2, т. кип. 97—99°/757 *мм*, $n^{20}D$ 1,4174; OH, конц. H_2SO, $[(CH_3)_3SiCH_2O]_2SO_2$ (II), 44,4, т. пл. 78,2—78,6° (из петр. эф.); $NH_2 \cdot HCl$, $AgNO_2$, $(CH_3)_3SiOH + [(CH_3)_3Si]_2O$. Полученные результаты показывают, что в этих р-циях не образуется ион силикония $(CH_3)_2(C_2H_5)Si^+$, аналогичный иону карбония в мол. перегруппировках соединений неопентила. Следовательно, объяснение механизма некоторых р-ций кремнийорганических соединений с помощью иона силикония не имеет пока эксперим. оснований. Единственная р-ция, на которую опирается концепция иона силикония — перегруппировка $(CH_3)_3SiCH_2Cl \xrightarrow{AlCl_3} (CH_3)_2C_2H_5SiCl$ (Whitmore, Sommer, J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 1976) может быть убедительно представлена как координационное присоединение Cl из $AlCl_3$ к Si и затем переход CH_3-группы от Si к метиленовой группе по схеме A.



I (X=OH) получен из I (X=Cl) через I (X=MgCl) и его окисление током O_2; выход 48%, т. кип. 120—122°/754 *мм*, $n^{20}D$ 1,4176; фенилуретан, т. пл. 80,5—81°; 3,5-динитробензоат, т. кип. 72—72,5°; α-нафтилуретан, т. пл. 82,4—82,8° (из петр. эф.); бензоат, т. кип. 111—113°/8 *мм*; $n^{20}D$ 1,4840. II получен

также кипячением I ($X = J$) с Ag_2SO_4 в сухом ксилоле (2 часа), выход 12%. А. Курсанова

64325. Образование тиоцианат-иона через реакции замещения соседней группы. Сигел, Розенблатт (Formation of thiocyanate ion through neighboring group displacement reactions. Siegel Joel R., Rosenblatt David H.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 7, 1753—1755 (англ.)

Предложен общий механизм образования иона SCN^- при действии щелочи на вицинальные и геминальные алифатич. дитиоцианаты, β-меркаптотиоцианаты и 2-имино-1,3-дитиоланы. Приведена схема механизма р-ции $HSCH_2CH_2SH$ (I) с ClCN с образованием промежуточных $SCH_2CH_2SC{=}NH$ (II), $NCSCH_2CH_2SH$ и $NCSCH_2CH_2SCN$ (III) и показано, что при обработке этой смеси продуктов NaOH сначала образуется меркаптид $NCSCH_2CH_2S^-$, который затем дает SCN^- и полимеры $(CH_2CH_2S)_x$ либо непосредственно, либо через промежуточное образование этиленсульфида. Положительные пробы на SCN^- получены при действии водн. NaOH (до pH 9) на водн. или водно-спирт. р-ры III, $CH_2(SCN)_2$, $NCSCH_2CH_2SCu$, II и последовательном действии избытка ClCN и NaOH на I и хлоргидрат цистеина; отрицательные — при действии NaOH на $NCS(CH_2)_3SCN$ и действии ClCN и NaOH на $HSCH_2CH_2OH$. При р-ции ClCN с I образуется III. Л. Нейман

64326. О влиянии заместителей. IV. Превращение солей N,N-диалкилхинондиимония в инданилиновые красители. Хюниг, Рихтерс (Beiträge zur Substituentenwirkung. IV. Kupplung von N.N-Dialkylchinondiimonium-Salzen zu Indanilinfarbstoffen. Hünig Siegfried, Richters Peter), Liebigs Ann. Chem., 1958, 612, № 1—3, 272—282 (нем.)

Спектрофотометрически определена скорость взаимодействия (18°) диперхлоратов хинондиимония (I а $R = CH_3$, $R' = H$; б $R = C_2H_5$, $R' = H$; в $R = CH_3$, $R' = CH_3$; г $R = CH_3$, $R' = Cl$; д $R = CH_3$, $R = Br$; е $R_2 = (CH_2)_4$, $R' = H$; ж $R_2 = (CH_2)_5$, $R' = H$; з $R_2 = (CH_2)_2O(CH_2)_2$, $R' = H$) с 4-хлор-2-метилфенолом (II) в CH_3CN в присутствии фосфатного буфера с pH 6,0 с образованием инданилиновых красителей (III).

$$\underset{\mathrm{I}}{\left[R_2\overset{+}{N}{=}C_6H_3(R'){=}\overset{+}{N}H_2\right]}\cdot 2ClO_4^- + \mathrm{II} \longrightarrow \underset{\mathrm{III}}{R_2N{-}C_6H_3(R'){-}N{=}C_6H_3(CH_3){=}O}$$

Ион N,N-диалкилхинондиимония может гидролизоваться с образованием побочных продуктов типа хинонимина, или продуктов конденсации хинонимина с анионом II ($4\text{-}Cl\text{-}2\text{-}CH_3C_6H_3O^-$). Константа скорости р-ции k, отнесенная к единице конц-ии II, и выход III возрастают с увеличением полярографич. потенциала полуволны в ряду: Iв < Iе < < Iб < Iа < Iж < Iд < Iг < Iз (конц-ия 1 *моль/л*); k Iз в 700 раз больше k Iв. С уменьшением избыточной конц-ии II скорость р-ции возрастает, выход III увеличивается. $(CH_3)_2N$-группа в меньшей степени стабилизирует хиноидное состояние, чем $(C_2H_5)_2N$, поэтому k Iб меньше, чем k Iа. Более высокая реакционная способность (PC) Iж по сравнению с Iе связана с нарушением копланарности в Iж и преобладанием бензольной, а не хиноидной структуры. Замена в I 3-CH_3-группы на галоген увеличивает PC I тем больше, чем электроотрицательнее галоид. Предполагается, что на PC I влияют в значительной степени стерич. препятствия, вносимые галоидом или другим заместителем; диперхлорат, N,N-диметил-3,5-диметилхинондиимония не реагирует с II. Диперхлорат N, N, N′-триметилхинондиимония и Iв, медленно реагируя с II, образуют не только III, но и свободные радикалы. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 22780. В. Якерсон

64327. Механизм реакций ароматического нуклеофильного замещения и реакционная способность. Баннетт (Mechanism and reactivity in aromatic nucleophilic substitution reactions. Bunnett J. F.), Quart. Revs. London Chem. Soc., 1958, 12, № 1, 1—16 (англ.)

Обзор. Библ. 91 назв. И. Ц.

64328. Солевой эффект в реакциях нуклеофильного замещения в ароматических соединениях. Рейнхеймер, Киффер, Фрей, Кокран, Барр (The salt effect in the aromatic nucleophilic substitution reaction. Reinheimer John D., Kieffer William F., Frey Stanley W., Cochran John C., Barr Edward W.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 1, 164—168 (англ.)

Исследовано влияние солей Li, Na и K на скорость нуклеофильной р-ции $LiOCH_3$, $NaOCH_3$ и $KOCH_3$ с 2,4-динитрохлорбензолом (I) в абс. CH_3OH. Соли Li замедляют р-цию, соли K ускоряют ее, соли Na в большинстве случаев ускоряют, но меньше, чем соли K. Незначительные добавки воды ускоряют р-цию. По степени ускоряющего действия анионы образуют ряд $CH_3CO_2^- > Cl^- > Br^- \geqslant NO_3^- > ClO_4^-$. Эти результаты не могут быть объяснены только изменением ионной силы р-ров. Гипотеза авторов сводится к допущению различной активности OCH_3^- и ионных пар (M^+, OCH_3^-). Способность к образованию ионных пар падает в ряду катионов: $Li^+ > Na^+ > K^+$ и анионов: $CH_3CO_2^- > Cl^-$, $Br^- > J^-$ $NO_3^- > ClO_4^-$. Если активным агентом служит ионная пара, то различие в скоростях объясняется различной активностью ионных пар в зависимости от природы металла. При допущении, что OCH_3^- по силе действия значительно превосходит пару (M^+, OCH_3^-) специфич. солевое влияние сводится к различной диссоциации этих пар. Значительное ускоряющее действие ацетатных ионов авторы связывают с образованием комплекса из ацетата, M^+ и NO_2-группы I, который облегчает нуклеофильное замещение галоида. А. Ясников

64329. Тритий в органической химии. Биллек (Tritium in der Organischen Chemie. Billek G.), Österr. Chem-Ztg., 1958, 59, № 9—10, 122—127 (нем.)

Обзор (применение и методы получения трития и органич. соединений, меченных тритием; методика измерений). Библ. 32 назв. И. Ц.

64330. Реакция изотопного обмена симметричных ртутноорганических соединений ароматического ряда с металлической ртутью, меченной Hg^{203}. Реутов О. А., Остапчук Г. М., Докл. АН СССР, 1957, 117, № 5, 826—828

Показано, что в мягких условиях имеет место изотопный обмен ртути между диарилртутью $(R)_2Hg$ (I) и металлич. ртутью, меченной Hg^{203} (в органич. р-рителях, при стандартном перемешивании 1500 ± ± 200 об/мин). Для $R = C_6H_5$ в ксилоле, при 140° изотопное равновесие устанавливалось за 30 мин., при 60° в диоксане за 2 часа 45 мин.; для $R = CH_3OC_6H_4$ в диоксане при 60° за 1 час, в бензоле при 20° за 16 час. С повышением т-ры и избытка Hg (до определенного предела) обмен ускорялся. Природа р-рителя на скорость обмена не влияла. При $R = n\text{-}XC_6H_4$ (при 60° в пиридине) скорость обмена убывает в ряду: $OCH_3 > > CH_3 > H > Cl$, NO_2. Легкость протекания процесса, по мнению авторов, указывает на то, что обмен происходит непосредственно между I и Hg, а не радикальным путем. В пользу этого свидетельствует также отсутствие образования $(C_6H_5)_2Hg$ и $(O_2NC_6H_4)_2Hg$ при

обмене Hg^{203} с фенил-*n*-нитрофенилртутью. Радиоактивность I измерялась на установке Б-2 при помощи торцовых счетчиков МСТ-17 и γ-счетчиков МС-4.

Н. Высоцкая

64331. **Сульфолиз сульфогрупп ароматических сульфокислот. Вайнштейн Ф. М., Шилов Е. А.,** Ж. общ. химии, 1958, 28, № 3, 782—787

Изучен обмен сульфогрупп 2,4,6-толуолтрисульфокислоты (I) при 212° и 2,4,6-фенолтрисульфокислоты (II) при 115° с дымящей $H_2S^{35}O_4$ (различное содержание SO_3) в условиях, исключающих возможность гидролиза. Обмен сульфогруппы у I проходит в две стадии: 1) замена HO_3S-групп на H (сульфолиз) и 2) сульфирование продукта сульфолиза до I. Стадия (1) замедляется, а стадия (2) ускоряется с увеличением содержания SO_3 в III. Скорость обмена HO_3S-групп у II не зависит от конц-ии SO_3. В механизме сульфолиза I предполагается участие акцепторов SO_3 в виде H_2SO_4 или HSO_4^-, образующих пиросерную к-ту. Обмен сульфогруппы I с водной 91%-ной H_2SO_4 ускоряется при добавках K_2SO_4.

А. Ясников

64332. **Кинетика реакции между фтористым винилом и этилатом натрия. Силверсмит, Смит** (Kinetics of the reaction between a vinyl fluoride and sodium ethoxide. Silversmith Ernest F., Smith Doris), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 3, 427—430 (англ.)

Реакция $(C_6H_5)_2C{=}CHF$ (I) и $(C_6H_5)_2C{=}CHCl$ (II) с C_2H_5ONa в спирте при 100° протекает по второму порядку с образованием $(C_6H_5)_2C{=}CHOC_2H_5$ (III), т. кип. 136—138°/2 *мм*. I реагирует в 270 раз быстрее II. Этот факт и высокая реакционная способность винильного F по сравнению с аллильным исключают возможность S_N 2-механизма. Результаты согласуются со схемой присоединения — отщепления: I + $+ C_2H_5O^- \rightleftarrows (C_6H_5)_2\bar{C}{-}CH(OC_2H_5)F \rightarrow$ III + F^-. Превращение может проходить и через промежуточный $(C_6H_5)_2CHCH(OC_2H_5)F$ при условии очень большой или очень малой скорости его образования в сравнении со скоростью разложения. I (т. кип. 102—103°/2 *мм*) и II (т. кип. 138—139°/5 *мм*) получены дегидратацией соответствующих 1,1-дифенил-2-галоидэтанолов, синтезированных из этилгалоидацетатов и фенилмагнийбромида.

А. Дулов

64333. **Синтез алкиларилфосфатов из арилдихлорфосфатов. I. Применение алкоголята натрия. II. Метод сольволиза. Орлов, Уоррел, Маркли** (The synthesis of alkyl aryl phosphates from aryl phosphorochloridates. I. The sodium alkoxide route. II. The solvolysis route. Orloff Harold D., Worrel Calvin J., Markley Francis X.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 3, 727—734, 734—739 (англ.)

I. Реакцией $(RO)_2POCl$ (I), с ArONa получены следующие $(RO)_2ArOPO$ (II) (указаны R, Ar, выход неочищ. продукта в %, т. кип. в °C/*мм*, т. кип. в °C при 20 *мм*, $n^{20}D$): CH_3, C_6H_5, 77, 114/2,0, 159,0, 1,4887; CH_3, *м*-$CH_3C_6H_4$, 63, 113—115/1,0, 171,0, 1,4910; CH_3, *n*-CH_3-C_6H_4, 85, 114/0,5, 172,2, 1,4896; CH_3, 3,5-$(CH_3)_2C_6H_3$, 61, 125/1,2, 177,0, 1,4946; CH_3, *n*-(1,1,3,3-тетраметилбутил)-фенил, 48, 160—165/0,7, 217, 1,4912; CH_3, *м*-ClC_6H_4, 63, 134/2,5, 179,0, —, CH_3, *n*-ClC_6H_4, 54, 108—110/0,05, 176,0, 1,5033; C_2H_5, *м*-$CH_3C_6H_4$, 57, 124—126/1,0, 178,2, 1,4814; C_2H_5, *o*-ClC_6H_4, 84, 134/2,5, 179,0, 1,5026; *н*-C_3H_7, *м*-CH_3-C_6H_4, 52, 146—148/1,0, 191,0, 1,4779; *н*-C_4H_9, C_6H_5, 90, 136—140/0,3, 200, 1,4736; CH_3, 3,4-$(CH_3)ClC_6H_3$, —, 131/0,75, 189,5, 1,5074. Детально была изучена р-ция образования $(ArO)POCl_2$ (III) из ArOH и $POCl_3$ и выяснено влияние на выход III следующих факторов: катализатора, строения ArOH, условий р-ции и соотношения $POCl_3$/ArOH. Наилучшим катализатором является $AlCl_3$, небольшие кол-ва которого ускоряют р-цию в несколько раз и позволяют вести ее при более низкой т-ре. Наличие в ArOH электронодонорных заместителей, как напр. Cl_2, снижает выход III. Высокие выходы II получены при обработке III CH_3ONa в условиях точного контроля pH. При избытке CH_3ONa выход II уменьшается вследствие р-ции переэтерификации, приводящей к образованию $(CH_3O)_3PO$ (IV). Исследована кинетика р-ций II и IV с CH_3ONa и C_6H_5ONa. Для р-ции II (R = CH_3, Ar = C_6H_5) с CH_3ONa энергия активации ($E_{акт}$ в *ккал моль*$^{-1}$) равна 14,3, lg *A* 9,47 и энтропия активации ($\Delta S_{акт}$ в энтр. ед.) равна — 25,2. Соответствующие величины для р-ции IV с CH_3ONa: 23,3, 15,47 и —6,0. Полученные результаты указывают, что эти две р-ции идут по различным механизмам. I были получены хлорированием диалкилфосфитов.

II. Для определения характера возможных побочных р-ций при сольволизе III, измерена скорость взаимодействия некоторых II [R = CH_3, Ar = *м*-$C_6H_4CH_3$ (IIа), R = CH_3, Ar = *n*-$C_6H_4CH_3$ (IIб), R = CH_3, Ar = 4-Cl-3-$CH_3C_6H_3$ (IIв)] с сухим HCl. Р-ция следует ур-нию второго порядка. Для IIа $E_{акт}$ равно 16,0, **lg *A* —8,78** и $\Delta S_{акт}$ —28,4. Для IIа и IIб скорость р-ции одинакова; IIв реагирует в два раза медленней. Предложенный механизм р-ции включает стадию обратимого быстрого присоединения протона к II с образованием сопряженной к-ты и последующего необратимого замещения CH_3-группы на Cl^-. В присутствии р-рителя (CH_3OH) р-ция замедляется, по-видимому, вследствие образования соли оксония. $CH_3O^-H_2Cl^+$. Изучено также влияние условий р-ции сольволиза III на выход II и показана возможность получения II с выходом до 90%.

Г. Балуева

64334. **Реакции эфиров тиолфосфорной кислоты. Часть I. Сравнение гидролиза триэтилтиолфосфата и триэтилфосфата. Тейн** (Reactions of esters of phosphorothioic acid. Part I. A comparison of the hydrolyses of triethyl phosphorotrithiolate and triethyl phosphate. Thain E. M.), J. Chem. Soc., 1957, Dec., 4694—4699 (англ.)

С целью определения места разрыва связи при гидролизе тиоловых эфиров фосфорной к-ты проведено сравнительное исследование скорости гидролиза $(C_2H_5O)_3PO$ (I) и $(C_2H_5S)_3PO$ (II) в кислой, нейтр. и щел. среде. Р-ция щел. гидролиза II в 50%-ном водн. диоксане бимолекулярна; энергия активации (*E* в *ккал моль*$^{-1}$) и предэкспонент (lg *PZ* в *л моль*$^{-1}$ *мин*$^{-1}$) равны 14,1 и 10,2. Продуктами гидролиза II являются $(C_2H_5S)_2P(O)OH$ и C_2H_5SH, что указывает на разрыв связи P—S. В тех же условиях I реагирует в 1500 раз медленней II; *E* и lg *PZ* равны 14,9 и 7,6. Скорости нейтр. и кислого гидролиза I и II измерены в 60%-ном водн. диоксане при 82°. Константы скорости обеих р-ций близки между собой. В механизме щел. гидролиза OH^--ион действует на атом P молекулы II, а кислый гидролиз состоит в нуклеофильной атаке молекулы воды на атом P комплекса $(C_2H_5S)_3P{=}O{+}H$. II получен из $POCl_3$, этантиола и триэтиламина, выход 81%, т. кип. 89°/0,2 *мм*, $n^{25}D$ 1,5676. Циклогексиламиновая соль диэтилфосфордитиолата, т. пл. 182—183° (из воды), получена обработкой II NaOH в водн. диоксане, последующим превращением полученной Na-соли на ионообменнике в H-форму и нейтр-цией р-ра циклогексиламином.

Г. Балуева

64335. **Кинетика и обмен кислорода при гидролизе эфиров и α-аминокислот, катализированном ионами меди. Бендер, Теркуэст** (The kinetics and oxygen exchange of the cupric ion-catalyzed hydroly-

sis of α-amino esters. Bender Myron L., Turnquest Byron W.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 8, 1889—1893 (англ.)

Ионы Cu^{2+} в р-рах, содержащих глицин (I) или триоксиметиламинометан (II) в качестве буферных в-в, ускоряют при pH 7,3 гидролиз метилового и этилового (III) эфиров I и этилового эфира *dl*-фенилаланина (IV). В р-рах I скорость р-ции следует ур-нию первого порядка падает из-за того, что продукт р-ции первого порядка падает из-за того, что продукт р-ции с I является более сильным комплексообразующим агентом для Cu, чем реагент или II. Константа гидролиза k_1 для III равна $1{,}59 \cdot 10^{-3}$ *сек*$^{-1}$, при 25°. Для pH 7,3 при гидролизе IV смесью Cu^{2+} (0,0775 *M*) и I (0,136 *M*) $k_1 = 2{,}67 \cdot 10^{-3}$ *сек*$^{-1}$, в то время, как при катализе H^+- и OH^--ионами в тех же условиях k_1 равны соответственно $1{,}46 \cdot 10^{-14}$ и $5{,}8 \cdot 10^{-9}$ (РЖХимБх, 1956, 14293). Одновременно с гидролизом эфира при катализе Cu^{2+} протекает обмен карбонильного кислорода. Для р-ции IV отношение k_1 скорости гидролиза к k скорости обмена равно 3,9. Механизм р-ции включает образование промежуточного комплекса (V), распад которого с отщеплением CH_3OH или H_2O приводит соответственно к гидролизу или обмену кислорода. Обсуждено отношение этой модельной системы к действию содержащей металл пептидазы.

А. Ясников

64336. Константы основности и скорости гидратации некоторых иминов. Бьюст, Лукас (Basicity constants and rates of hydration of some imines. Buist Gabriel J., Lucas Howard J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 23, 6157—6160 (англ.)

Определены константы основности K_b 1,2-иминоэтана (I), 1,2-иминобутана (II), *цис*- и *транс*-2,3-иминобутанов (III и IV), 1,2-имино-2-метилпропана (V) и N-этильных производных I—IV (соответственно VI—IX) при 22—25° и скорости гидратации, катализированной $HClO_4$, I—V и 1,2-иминопропана (X) при 65°. Образующийся при гидратации аминоспирт определялся окислением избытком KJO_4 в сильно разб. р-ре. Приведены значения $K_b \cdot 10^6$: I, 0,78; II 1,99; III, 4,6; IV, 4,7; V, 4,2; VI, 0,81; VII, 1,55; VIII, 3,7; IX, 26,7. Рост основности в случае введения заместителей, связанных с углеродным атомом, объясняется индуктивным эффектом заместителей. Падение основности в случае N-заместителей (за исключением IX) меньше, чем это наблюдалось для аминов при переходе из вторичных в третичные, что объясняется, по-видимому, пониженной сольватацией замещ. иона иминия. Аномально большая величина K_b для IX не находит объяснения. Скорость гидратации следует ур-ниям первого порядка. Скорость возрастает в ряду $I < X < V$, что свидетельствует, по мнению авторов, о протекании р-ции по $S_N 1$, по смешанному $S_N 1 - S_N 2$ или по $S_N 2$ механизмам в зависимости от наличия в молекуле соответственно третичного, вторичного, или первичного азота C, связанного с азотом.

А. Дулов

64337. Катализированное цианид-ионом расщепление ароматических α-дикетонов. Куорт, Баевский (The cyanide ion catalyzed cleavage of aromatic α-diketones. Kwart Harold, Baevsky Melvin M.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 3, 580—588 (англ.)

Спектрофотометрически изучена кинетика протекающего в присутствии KCN алкоголиза бензила (I) и его производных: 4-хлор-(II), 4-метокси-(III), 4-хлор-4'-диметиламино-(IV), 4-хлор-4'-метокси-(V), 4-*трет*-бутил-, 4-диметиламино-, 4,4'-диметокси-, 4,4'-ди-*трет*-бутилбензила в CH_3OH (VI), а также I—V в C_2H_5OH (VII) и I—IV в *н*-C_3H_7OH (VIII) при 30°. Р-ция первого порядка в отношении I. При увеличении начальной конц-ии I наблюдается падение скорости р-ции, как предполагается, за счет связывания CN^- в каталитически неактивную HCN кислотными примесями из I. Введение CH_3ONa или $(CH_3O)_2Mg$ ускоряет р-цию, а добавление C_6H_5COOH вызывает сильное падение скорости. Снижение скорости р-ции в присутствии бензальдегида (IX) объясняется быстрым установлением равновесия образования циангидрина IX. Скорость и порядок р-ции не изменяются при добавлении к р-ру LiCl. Алкоголиз ускоряется по мере роста электроотрицательности заместителей, причем ускорение происходит в соответствии с ур-нием Хамметта при использовании в качестве σ сумм $\sigma_1 + \sigma_2$ для заместителей в разных кольцах. Авторы считают, что р-ция протекает через равновесное образование циангидрина дикетона при атаке ионом CN^- кетонного карбонила, связанного с более обедненным электронами ядром, и медленное превращение аниона образовавшегося циангидрина в карбанион $RC_6H_4C^-$-$(CN)OCOC_6H_4R$ (X). С этим механизмом согласуется независимость величины константы скорости второго порядка, полученной экстраполированием эксперим. константы к нулевым конц-иям и отнесенной к рассчитанной истинной конц-ии CN^-, от природы спирта и от начальных конц-ий реагентов. Неучастие спирта в определяющей скорости стадии подтверждено постоянством скорости при добавлении к VI воды (до 31% мол.) и тетрагидрофурана, а также общим для VI, VII и VIII значением $\varrho = 3{,}45$ в ур-нии Хамметта. Для р-ции I в VI в интервале 5—30° энергия и энтропия активации равны соответственно 2,4 *ккал/моль* и —41,1 энтр. ед. Падение скорости при разбавлении водой в случае VII и особенно VIII объяснено тем, что VII и VIII, в отличие от VI, менее нуклеофильны, чем вода, вследствие чего становится заметным взаимодействие X с водой, приводящее к образованию тормозящей р-цию к-ты. В продуктах обычно обнаруживались один альдегид и один эфир (альдегидная группа в кольце с более электроотрицательным заместителем). Однако в случае II образуются все 4 возможных продукта, что авторы связывают с особенностями электронных влияний хлора. Специфич. каталитич. действие CN^- в р-ции обусловлено большой нуклеофильностью, малыми размерами и цилиндрич. формой иона, а также электроноакцепторной способностью нитрильной группы и ее участием в делокализации отрицательного заряда в X.

А. Дулов

64338. О декарбоксилировании пировиноградной кислоты в присутствии оснований и алюминиевых солей. Шелленбергер (Über die Decarboxylierung von Brenztraubensäure bei Gegenwart von Basen und Aluminiumsalzen. Schellenberger A.), Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem., 1957, 309, № 1—3, 16—24 (нем.; рез. англ.)

Скорость декарбоксилирования пировиноградной к-ты (I), катализируемая основаниями, возрастает в значительной мере при добавлении различных солей и в особенности солей Cu и Al. В качестве органич. оснований были испытаны фенилаланин, 4-метилпиримидин, метил-5-циан-6-аминопиримидин, 2-метил-5-этоксиметил-6-аминопиримидин и монохлоргидрат аневрина. Максимум скорости декарбоксилирования в присутствии Al^{3+} лежит при pH 1,8. При оптимальных условиях декарбоксилируется только 1/3 общего кол-ва I. CH_3CHO вовсе не образуется. В результате р-ции из

3 молекул **I** с потерей CO_2 и H_2O получается γ-лактон α-окси-α-метил-β'-карбоксиадипиновой к-ты (**II**), т. пл. 162—165°; диметиловый эфир, т. пл. 64—74° (из $(C_3H_7)_2O$). Строение **II** доказано восстановлением его HJ в α-метил-β'-карбоксиадипиновую к-ту, т. пл. 152—158°, и превращением Ag-соли **II** при действии Br_2 в ангидрид ацетонилянтарной к-ты, т. пл. 93°.

А. Ясников

64339. **Окиси аминов. V. Олефины из окисей N,N-диметилментиламина и N,N-диметилнеоментиламина.** Коуп, Актон (Amine oxides. V. Olefins from N,N-dimethylmenthylamine and N,N-dimethylneomenthylamine oxides. Cope Arthur C., Acton Edward M.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 2, 355-359 (англ.)

При пиролизе (ПР) окиси N,N-диметилнеоментиламина (**I**, **II** амин) образуется только ментен-2 (**III**), а при ПР окиси N,N-диметилментиламина (**IV**, **V** амин) — смесь **III** и ментена-3 (**VI**) в отношении 65:35. ПР **I** и **IV** очевидно, протекает с *цис*-элиминированием H-атома в β-положении и $ON(CH_3)_2$-группы через переходное состояние с 5-членным циклом >C—N+—O−...H—C<. Аномальное соотношение образующихся при ПР **III** и **VI** объясняют влиянием *изо*-C_3H_7-группы в β-положении, которое делает предпочтительным образование **III**. ПР гидрата окиси N,N,N-триметил-*l*-ментиламмония (**VII**) приводит к **III** (*транс*-элиминирование). Образование при этом некоторого кол-ва **VI** происходит, вероятно, в результате миграции двойной связи в **III**. ПР гидрата окиси N, N, N,-триметил-*d*-неоментиламмония (**VIII**) приводит к смеси **III** и **VI** (*транс*-элиминирование) в отношении 1 : 9. Предпочтительное образование **VI** в этом случае не может быть объяснено кислотностью β-H-атомов (РЖХим, 1958, 14523), так как при ПР **IV** и **VIII** не наблюдается параллельности в отношении образующихся **III** и **VI**. Вероятно, правильной является интерпретация (см. РЖХим, 1957, 11576), учитывающая факторы, стабилизирующие соответствующее переходное состояние. 16,2 *г* йодистого N,N,N-триметил-*l*-ментиламмония (**IX**) прибавляют к 6,7 *г* $LiAlH_4$ в 500 *мл* диоксана, кипятят 24 часа, при 10° прибавляют по каплям 7 *мл* воды, затем 7 *мл* 15%-ного NaOH и еще 25 *мл* воды, осадок фильтруют, промывают 150 *мл* эфира, фильтрат подкисляют 10%-ной HCl (к-та) до pH 2 и упаривают в вакууме. К остатку прибавляют 200 *мл* воды, р-р фильтруют, извлекают эфиром и прибавляют 40%-ный NaOH до pH 12, пентаном извлекают **V**, выход 75%, т. кип. 85°/7 *мм*, $n^{25}D$ 1,4552, $[\alpha]^{25}D$ — 51,20°. 90 *г* *l*-ментона (**X**) быстро растворяют в 90 *мл* конц. H_2SO_4, р-р выливают на лед и немедленно извлекают пентаном. После обычной обработки получают 81 *г* смеси **X** и *d*-изоментона (**XI**). Смесь 100 *г* $HCOONH_4$ и 81 *г* смеси **X** и **XI** нагревают 48 час. при 180°, отделяют водн. слой, перегоняют и перекристаллизовывают из эфира до постоянной т-ры плавления и $[\alpha]^{25}D$, получают формил-*d*-неоментиламин (**XII**), выход 28%, т. пл. 117,2—118,2°, $[\alpha]^{25}D$ + 59,9°. **XII** гидролизуют конц. HCl, после обычной обработки выделяют *d*-неоментиламин (**XIII**). **XIII** обрабатывают CH_3J, аналогично синтезу **IX** (см. Read J., Hendry J. A., Ber., 1938, **71**, 2544), получают йодистый N,N,N-триметил-*d*-неоментиламмоний (**XIV**), выход 69%, считая на **XII**, т. пл. 159—159,5° (разл.; из ацетона), $[\alpha]^{25}D$ —20,2°. Аналогично **V** из **XIV** получают **II**, выход 87%, т. кип. 89—90°/7 *мм*, $n^{25}D$ 1,4600—1,4602, $[\alpha]^{25}D$ +52,82. 5,49 *г* **V** окисляют 40%-ной CH_3COOOH (см. РЖХим, 1957, 60484), получают **IV**; пикрат, т. пл. 115—115,8° (из водн. CH_3OH). Аналогично получают **I**; пикрат, т. пл. 124,2—125,4° (из водн. CH_3OH). **IV** подвергают ПР при 8 *мм* в токе N_2 (30 мин., 100—180°), получают смесь **III** и **VI**, выход 85% (64,8% **III** и 35,2% **VI**, судя по результатам рацемизации с *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ и газовой хроматографии). Аналогично подвергают ПР **I**, получают **III**, выход 77%, т. кип. 97—98°/80 *мм*, $n^{25}D$ 1,4482, $[\alpha]^{25}D$ + 109,06°. Р-р 19,5 *г* **XIV** в 200 *мл* воды обрабатывают 14 *г* Ag_2O (12 час.), осадок фильтруют, фильтрат упаривают в вакууме при 30—40°, полученный **VIII** подвергают ПР при 10 *мм* и в токе N_2 при 150—170°, получают смесь **III** и **VI**, выход 94% (9,6% **III** и 90,4% **VI**). Аналогично из **IX** получают **VII**, который подвергают ПР при 120—180°/8 *мм*, получают смесь **III** и **VI**, выход 80% (87,4% **III** и 12,6% **VI**). Сообщение IV см. РЖХим, 1958, 14323.

А. Гуревич

64340. **Исследования расщепления свободной N-окиси амина в водном растворе.** Арнольд, Брок, Хохорст (Untersuchungen zum Abbau von N-Oxyd-Lost in wäßriger Lösung. Arnold Herbert, Brock Norbert, Hohorst Hans-Jürgen), Arzneimittel-Forsch., 1957, **7**, № 12, 735—739 (нем.; рез. англ.); Исправления (Errata), 1958, **8**, № 3, 164

Исследовано разложение в водн. р-ре N-окиси N-метил-*бис*-(β-хлорэтил)-амина (**I**), применяемой в химиотерапии рака. Измерена скорость образования ионов Cl^- и H^+ при 37° и определены константы основности (*K*) продуктов в различных стадиях р-ции. Установлено, что при разложении **I** образуется 1 моль HCl на 1 моль **I**. Выделение Cl^- заканчивается за 2 часа при 37°, а эквивалентное кол-во ионов H^+ выделяется лишь через 13 дней. Предполагается, что в первой стадии р-ции гидролитически отщепляется один из двух β-Cl-атомов и образуется более сильное основание — N-окись N-[(метил)-(β-оксиэтил)-(β-хлорэтил)]-амина (**II**) ($K = 1,3 \cdot 10^{-4}$ вместо $4,1 \cdot 10^{-11}$ для **I**), связывающее часть образующихся при гидролизе ионов H^+. Во второй стадии р-ции **II** превращается в слабое основание $N(CH_3)(CH_2CH_2Cl)OCH_2CH_2OH$ ($K < 10^{-11}$) и происходит выделение связанных с **II** ионов H^+.

А. Курсанова

64341. **Исследование изомеризации пинаколина методом меченых атомов.** Парнес З. Н., Витт С. В., Курсанов Д. Н., Ж. общ. химии, 1958, **28**, № 2, 410—413

Методом дейтерообмена обнаружена изомеризация (ИМ) пинаколина (**I**) при нагревании его с конц. D_2SO_4 при 100°. ИМ **I** трудно обнаружить хим. методами, так как она заключается в простой перемене местами двух CH_3-групп метильного и *трет*-бутильного радикалов. ИМ обнаружена на основании того, что ионы карбония, образовавшиеся из кетонов в кислой среде, способны обменивать свои H-атомы при C_α на D. В выделенном после р-ции пинаколине D оказался в группе *трет*-C_4H_9. Предложена схема р-ции:

$$\mathbf{I} \underset{}{\overset{D_2SO_4}{\rightleftarrows}} (CH_3)_3CC^+(OD)CD_3 \rightleftarrows (CH_3)_2C(CD)_3C^+(OD)CH_3 \overset{D_2SO_4}{\rightleftarrows} (CH_3)_2C(CD_3)C^+(OD)CD_3 \rightleftarrows (CH_3)_2C(CD_3)COCD_3.$$

I, полученный при ИМ, окислили NaOBr в триметилуксусную к-ту (**II**). Избыточная плотность воды сожжения **II** равна 7830 γ/*мл*, по расчету для обмена 3H в группе *трет*-C_4H_9 6675 γ/*мл*, для 9H 11760 γ/*мл*.

З. Парнес

64342. **Перегруппировка при реакциях *n*-галоидотолуолов с анилидом калия.** Скардилья, Робертс (Rearrangement in the reactions of *p*-halotoluenes with potassium anilide. Scardiglia Franco, Roberts John D.), J. Organ. Chem., 1958, **23**, № 4, 629—631 (англ.)

При взаимодействии *n*-$ClC_6H_4CH_3$ (**I**), *n*-$BrC_6H_4CH_3$ (**II**) и *n*-$JC_6H_4CH_3$ (**III**) с C_6H_5NHK в кипящем $C_6H_5NH_2$ (**IV**) получена смесь *м*- и *n*-толилфениламинов (**V** и **VI**) в одинаковом соотношении (53 и 47% в случае **I** и **II** и 52 и 48% в случае **III**), что свидетельствует о протекании этой р-ции исключительно по механизму отщепления-присоединения через промежуточное об-

разование продуктов типа дегидробензола. К 250 *мл* кипящего IV прибавляют 5,6 *г* K и затем 0,1 моля **I, II** или III, кипятят 15 мин., добавляют воду и эфир, из органич. слоя выделяют смесь **V** и **VI**, общий выход 53% из I, 50% из II, 43% из **III**. Колич. состав смеси определялся по ИК-спектру. Попытка провести р-цию C_6H_5Br с циклогексанолятом Na в кипящем циклогексаноле не удалась. Л. Нейман

64343. **К вопросу о механизме каталитической изомеризации монохлорнафталинов. Ворожцов Н. Н., мл., Пржиялговская Н. М., Бабиевский К. К.,** Научн. докл. высш. школы. Химия и хим. технол., 1958, № 2, 328—329

1-фторнафталин (т. кип. 216,3°/754 *мм*, $n^{20}D$ 1,5933) и 2-фторнафталин (т. кип. 217,8°/750 *мм*, т. пл. 60,2—60,7°) в отличие от хлор- и бромнафталинов (РЖХим, 1955, 21199) не изомеризуются на Al_2O_3 при 350° в токе HF (в условиях, исключающих возможность р-ции обмена). 1-хлор-2-фторнафталин [т. кип. 252,5°/750 *мм*, т. пл. 55,2—55,6° (из сп.)] в этих условиях также не изомеризуется, что подтверждает переход атома Cl при изомеризации из положения 1 только в положение 2 и предложенный ранее механизм внутримолекулярной изомеризации через промежуточные галогенониевые ионы (РЖХим, 1957, 74310). И. Цветкова

64344. **К вопросу о механизме перегруппировок солей ароматических сульфокислот. В порядке дискуссии. Шилов Е. А., Богданов М. Н.,** Укр. хим. ж., 1958, 24, № 2, 232—235

К РЖХим, 1958, 25137.

64345. **Синтез цианиновых красителей, меченных C^{14}. О механизме образования *мезо*-метилтриметинтиацианина из йодэтилата 2-метилбензотиазола-[2-C^{14}]. Таки, Хисики** (Taki Ko, Hishiki Yasushi), Кагаку кэнкюдаё хококу, Repts Scient. Res. Inst., 1957, 33, № 6, 350—352 (японск.)

С целью выяснения механизма образования мезометилтриметинтиацианина (I) из йодэтилата 2-метилбензотиазола (II) синтезирован II-[2-C^{14}] и превращен в I-[C^{14}]. I содержал 3 атома C^{14}. Предположен механизм образования I. Анилин ацилируют посред-

$$2RCH_3 \longrightarrow \left[\begin{array}{c} RCH{=}C(CH_3)SC_6H_4NHC_2H_5\text{-}o \\ \text{или} \\ RCH{=}C(CH_3)N(C_2H_5)C_6H_4SH\text{-}o \end{array} + HJ\right] \xrightarrow[-HJ]{RCH_3}$$

→ (RCH=)C(CH₃)CH=(3-этилбензотиазолин-2-илиден) + o-HS–C₆H₄–NH–C₂H₅; R = 3-этилбензотиазолий-2-ил (J^-)

ством $CH_3C^{14}OOH$ (140—150°, 10 час.), получают $C_6H_5NHC^{14}OCH_3$ (III), выход 48,3%, т. пл. 114—115°. При обработке III P_2S_5 (ксилол, 30 мин.) получен $C_6H_5NHC^{14}SCH_3$, выход 14,05%, т. пл. 76—77°; окисление последнего действием $K_3[Fe(CN)_6]$ в водно-щел. р-ре (20°, 1 день) дало 2-метилбензотиазол-[2-C^{14}], выход 37,2%, из него обычным путем получен II-[2-C^{14}], выход 75%, т. пл. 193,5—194°. 0,6 *г* II-[2-C^{14}], 2 *мл* пиридина и 0,2 *г* триэтиламина нагревают 2 часа при 140—150°, получают 0,14 *г* I-[C^{14}], т. пл. 282—284°. Л. Яновская

64346. **Механизм парофазного бромирования нафталина. Халеви, Лоев, Стейн** (The mechanism of the vapour-phase bromination of naphthalene. Halevi E. A., Loeff Israel, Stein Gabriel), J. Chem. Soc., 1957, Dec., 5088—5091 (англ.)

Парофазное бромирование нафталина в реакторе без насадки и при отсутствии разбавителя дает смесь α- и β-бромнафталинов (I и II), в которой процент II возрастает по S-образной кривой от 2,5% при 300° до 40% при 480°. Применение стеклянной насадки несколько повышает выход **II**. Этот факт указывает на частичное протекание р-ции на поверхности стекла, но не согласуется с предположением о том (Sixma F., Wibaut J., Recueil trav. chim., 1950, 69, 577), что поверхностная р-ция благоприятна для образования I. Проведение бромирования при освещении увеличивает относительный выход **II** с 350° и выше, из чего авторы заключают, что не вся р-ция протекает через атомы брома. Образование **II** при низких т-рах приписывается гомог. р-ции нафталина с молекулами Br_2. Л. Романов

64347. **Реакция отщепления водорода в химии свободных радикалов. Като, Масио** (Kato Shin'ichi, Mashio Fujio), Кагаку-но рёики, Kagaku-no-ryōiki, J. Japan. Chem., 1958, 12, № 1, 31—45 (японск.)

Обзор. Библ. 49 назв.

64348. **Некоторые реакции дегалоидирования 1,4-дибромбутана. Смит** (Some dehalogenation reactions of 1,4-dibromobutane. Smith William B.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 4, 509—512 (англ.)

При действии на 1,4-дибромбутан (I) Na, Li, Mg, Zn в ксилоле, дибутиловом эфире и диоксане образуются во всех случаях C_2H_4 (выход 14% и выше), C_4H_{10} (до 47%), 1-C_4H_8 (до 19%), 2-C_4H_8 (до 13%) *цикло*-C_4H_8 (0—13%) и 1,3-C_4H_6 (0—6%), что указывает на общность механизма действия всех металлов. Так как при действии радикалов, образующихся из CH_3MgBr и $CoBr_2$ на I получены такие же продукты, делается вывод о радикальном характере р-ции I с металлами. Предлагается радикальный механизм образования всех продуктов р-ции. Образование при действии Mg + $CoBr_2$ на *н*-бутилбромид приблизительно равных кол-в бутена-1 (21%) и бутена-2 (24%) подтверждает предположение об образовании их при диспропорционировании радикалов $CH_3CH_2\dot{C}HCH_3$, полученных перегруппировкой с миграцией H из первоначально возникающих радикалов $CH_3CH_2\dot{C}H_2CH_2$. Анализ продуктов производился при помощи газовой хроматографии. В. Антоновский

64349. **Изомеризация радикалов путем гомолитического 1,5-переноса водорода. Гроб, Каммюллер** (Eine Radikalisomerisierung unter homolytischer 1,5-Wasserstoffverschiebung. Grob C. A., Kammüller H.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 7, 2139—2147 (нем.; рез. англ.)

При термич. распаде свободной $[C_6H_5(CH_2)_5COO]_2$ (I), т. пл. 26—27° (из CH_3OH), в смеси с песком образуется наряду с другими продуктами 1,10-дифенилдекан (II), выход 29,3%, и 5,6-дифенилдекан (III), выход 4,5%. Образование III рассматривается как результат димеризации радикалов $C_6H_5\dot{C}H(CH_2)_3CH_3$, получающихся в результате изомеризации радикалов $C_6H_5(CH_2)_4CH_2^{\cdot}$, путем гомолитич. 1,5-миграции атома H. Внутрирадиальный механизм изомеризации подтверждается образованием III, выход 14,7%, при разложении I в р-ре кумола (энергичного акцептора радикалов). В. Антоновский

64350. **Термическое разложение метил-*н*-пропилкетона. Гантер** (The thermal decomposition of methyl *n*-propyl ketone. Guenther William B.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 5, 1071—1073 (англ.)

Среди жидких продуктов термич. расщепления $CH_3COC_3H_7$-*н* (I) в газовой фазе при 500—530° обнаружены значительные кол-ва $CH_3COCH=CH_2$ (II) и немного ацетона. II идентифицировали по ИК- и УФ-спектрам и полярографически. Анализ показал, что 37% I разлагается с образованием II. Обсуждается механизм р-ции с образованием свободных радикалов по схеме: I → $CH_3COCH_2CH_2CH_2^{\cdot}$ → $CH_2COCH_2^{\cdot}$ + $\dot{C}H_2CH_3$,

$CH_3COCH_2 \; \dot{C}HCH_3 \rightarrow CH_3^{\cdot} + CO + C_3H_6$; $CH_3CO\dot{C}HCH_2CH_3 \rightarrow II + CH_3^{\cdot}$; $^{\cdot}CH_2COCH_2CH_2CH_3 \rightarrow {}^{\cdot}CH_2{}^{\cdot}CO + {}^{\cdot}CH_2CH_2^{\cdot} + CH_2^{\cdot}$.

В. Тынянкина

64351. **Об аутоокислении 2-этилгексен-2-аля. Хакман, Перре** (Sur l'autoxydation de l'éthyl-2-hexène-2-al. Hacman R. C., Perret A.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 7, 2471—2476 (франц.)

При окислении 2-этилгексен-2-аля (I) (1 моль, 80—85°) кислородом получено 0,02 моля I, 0,048 моля этилбутилкетона (II), 0,027 моля гептанол-4-она-3 (III), 0,025 моля гептандиола-3,4 (IV), $\cdot$COOH, C_2H_5-COOH, *н*-C_3H_7COOH, 0,11 моля 2-этилгексен-2-карбоновой к-ты (V), 0,09 моля 2-этилгександиол-2,3-карбоновой к-ты (VI), гептандиоловые эфиры V и VI и C_3H_7COOH. Интенсивно желтая окраска I и II заставляет предположить в них примесь гептандиона-3,4. При окислении выделяются CO и CO_2. Образование V считают основным путем окисления, наряду с которым идет образование 2-этил-2,3-эпоксигексаналя (VII), окисляющегося затем в 2-этил-2,3-эпоксигексанкарбоновую к-ту (VIII). Предполагают также образование активного комплекса типа «моль-окиси» Энглера (Engler C., Z. Elektrochem., 1912, 18, 945) из I и O_2, которая расщепляется по месту двойной связи с образованием *н*-C_3H_7COOH, C_2H_5COOH и CO_2. Этот активный комплекс, по-видимому, частично изомеризуется в менее активную гидроперекись $CH_3CH_2CH_2CH{=}$ ${=}C(C_2H_5)C({=}O)OOH$, из которой образуются гептен-3-ол-3 и 3,4-эпоксигептанолформиаты. Последние при гидролизе дают II и III. Распад I и VII с выделением CO приводит к образованию 2,3-эпоксигептана (IX) и незначительных кол-в гептена-3. IX при гидролизе дает IV.

В. Райгородская

64352. **Аутоокисление *транс*-11-оксогептадецен-9-карбоновой-1 и *транс*-11-оксогептадецен-8-карбоновой-1-(12-оксоэлаидиновой) кислот и некоторые наблюдения по аутоокислению элаидиновой кислоты. Кинг** (The autoxidation of *trans*-11-oxoheptadec-9-ene-1-carboxylic acid and *trans*-11-oxoheptadec-8-ene-1-carboxylic (12-oxoelaidic) acid, with some observations on the autoxidation of elaidic acid. King George), J. Chem. Soc., 1958, Apr., 1485—1488 (англ.)

Нагревание 12-оксоэлаидиновой к-ты (I) при 80° в отсутствие кислорода приводит к миграции двойной связи и образованию *транс*-11-оксогептадецен-9-карбоновой-1 к-ты (II). Процесс обратим, и кол-во II в смеси составляет 60—70%. В присутствии кислорода также устанавливается равновесие между I и II и продукты окисления в обоих случаях одинаковы и сходны с продуктами окисления олеиновой и элаидиновой к-т, за исключением эпоксидных форм, которые характерны только для последних. Длительное аутоокисление I и II приводит к образованию вязкого окрашенного масла большого мол. веса, которое состоит, по-видимому, из эфиров дикарбоновых к-т и перекисей пердиоксанового типа, сравнительно устойчивых при нагревании. УФ-спектры указывают на присутствие в продуктах окисления сопряженных систем типа $-COCH{=}CHCO-$ и $-CH{=}CHCH{=}CHCO-$. Опыты по окислению элаидиновой к-ты показывают, что термич. распад перекисей сильно ускоряется Co, но это приводит к образованию $-CH{=}CHCO$-групп только при низкотемпературном окислении.

Л. Романов

64353. **Физико-химические константы чистых органических веществ. Тиммерманс** (Les constantes physico-chimiques des composés organiques purs. Timmermans J.), Bull. Soc. chim. France, 1958, № 1, 135—142 (франц.)

Дан историч. обзор определений понятия чистого в-ва (органич. и неорганич.) в связи с развитием понятия индивидуального хим. в-ва. В свете спора между Бертолле и Дальтоном рассматриваются таутомерия и полиморфия. Рассматриваются физ. и хим. методы очистки в-в, а также критерии чистоты. Выясняется влияние агрегатного состояния, аллотропии и содержания изотопов в молекуле на физ.-хим. константы в-ва. Оцениваются абс., относительные и сравнительные методы определения чистоты в-ва, подчеркивается важность знания стехиометрии вещества.

В. Якерсон

См. также: Строение органич. соед. 63438—63441, 63448, 63455, 63468, 63533, 63534, 63674. Механизмы и кинетика р-ций см. раздел *Кинетика* и рефераты: 63743, 63744, 63757, 63759, 63762—63764, 63796, 63802, 63816, 64360

СИНТЕТИЧЕСКАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

64354. **Исследование в области алленовых углеводородов. Сообщение 1. Влияние катализатора пары Zn-Cu на диметилэтинилхлорметан при синтезе несимметрического диметилаллена. Ким Чэ Гир, Хан Дек Сеп.** Хвахак ка хвакак коноп. Ж. химии и хим. пром-сти, 1957, 1, № 6, 337—345 (кор.)

Повторен синтез несимметрич. диметилаллена (I) из диметилэтинилхлорметана в ROH над катализатором Zn-Cu. Выход I повышен до 74%.

А Шилков

64355. **Производные ацетилена. 190. Получение этоксиацетилена и применение его для синтеза непредельных альдегидов и кислот. Назаров И. Н., Красная Ж. А., Виноградов В. П.,** Ж. общ. химии, 1958, 28, № 2, 460—474

Конденсацией этоксиацетилена (I) с кетонами $RCOCH_3$ (II) по методам Иоцича и Фаворского (хуже) получены этоксиэтинилкарбинолы $CH_3CR(OH)C{\equiv}$ ${\equiv}COC_2H_5$ (III). III изомеризуются в кислом р-ре, превращаясь в эфиры $CH_3CR{=}CHCOOC_2H_5$ (IV); всюду **а** $R{=}CH_3$, **б** C_2H_5, **в** $CH_2{=}C(CH_3)$, **г** $(CH_3)_2\,C{=}CH$, **д** $(CH_3)_2\,C{=}CHCH_2CH_2$, **е** $C_2H_5C(CH_3){=}CHCH_2CH_2$, **ж** *изо*-$C_3H_7C(CH_3){=}CHCH_2CH_2$, **з** (*изо*-$C_3H_7)_2C{=}CHCH_2CH_2$, **и** *трет*-$C_4H_9C(CH_3)C{=}CHCH_2CH_2$, **к** $CH_3CCl{=}CHCH_2CH_2$, **л** $(CH_3)_2C{=}CHCH{=}CH$. Гидрирование III над Pd приводит к малоустойчивым этоксивинилкарбинолам $CH_3CR{=}CHOC_2H_5$ (V), которые в присутствии к-т или при перегонке изомеризуются в альдегиды $CH_3CR{=}$ ${=}CHCHO$ (VI). Гидрирование III протекает не строго селективно, а наряду с V образуются неидентифицированные побочные продукты. В присутствии Cu-Ni-катализатора III гидрируются совершенно не избирательно. Конденсация I с альдегидами приводит к неустойчивым, в свободном виде карбинолам RCH-(OH)$C{\equiv}COC_2H_5$, которые, однако, могут быть превращены в $RCH{=}CHCOOC_2H_5$ (VII). К 15,4 моля C_6H_5N-$(C_2H_5)_2$ прибавляют при 13—15 *мм* и 90—95° 6,25 моля неочищ. $CH_2BrCHBrOC_2H_5$, отгоняя $CHBr{=}CHOC_2H_5$ (VIII), выход 70%, т. кип. 42—46°/12 *мм*, VIII содержит 17% *транс*-изомера, т. кип. 39—40°/28 *мм*, $n^{20}D$ 1,4648, d_4^{20} 1,4120, и 83% *цис*-изомера, т. кип. 51—51,8°/28 *мм*, $n^{20}D$ 1,4750, d_4^{20} 1,4310°. От смеси 4 молей VIII и 21,4 моля KOH отгоняют при 95—105°/180—200 *мм* 115 *г* *транс*-VIII и I, выход 63%, т. кип. 22—25°/ /180 *мм*, $n^{20}D$ 1,3800. К C_2H_5MgBr (из 9,7 *г* Mg) прибавляют 0,42 моля I, нагревают 15 мин. (35°), при т-ре $<0°$ добавляют 0,45 моля ацетона, через 45 мин. (20—35°) разлагают р-ром NH_4Cl, выход IIIa 77%, т. кип. 67—68°/9 *мм*, $n^{20}D$ 1,4428 Так же получены III (приведены в-во, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): **б**, 68,5,

73—74/8, 1,4470, 0,9357; **в**, 55, 66—67/3, 1,4640, 0,9468; **г**, 63, 64—65/2, 1,4736, 0,9590; **д**, 92, 79—80/0,01, 1,4678, 0,9237; **е**, 80, 94—97/0,02, 1,4684, 0,9234; **ж**, 80, 101—103/0,1, 1,4680, 0,9156; **з**, 70, 118—120/1, 1,4653, 0,9024; **и**, 70, 116—118/1, 1,4705, 0,9147; **к**, 61, 105—107/0,5, 1,4817, 1,0430; **л**, 63, 83—93/0,04—0,2 перегоняется с разложением. 15,45 *г* **IIIа** в эфире гидрируют 1 молем H_2 над 5%-ным $Pd/CaCO_3$ при охлаждении водой; эфирный р-р встряхивают с 5—10 *мл* 3%-ной H_2SO_4 (или 20 *мл* 5%-ной $(COOH)_2$), нейтрализуют $NaHCO_3$, выход **VIа** 74%, т. кип. 133—135°/760 *мм*, $n^{20}D$ 1,4520; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 179—180°. Также получены другие **VI** (приведены в-во, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}, т. пл. ДНФГ в «С»): **б**, 66, 50—53/12, 1,4550, 0,9040, 169—170; **в**, 60, 59—63/8, 1,4800, 0,9151, 160—161; **г**, 40, 37—38/0,04, —, —, 140—141; **д**, 83, 69—71/1,5, 1,4788, —, 95—97 и (изомерная форма), 131—133; **е**, 91,6, 65—67/0,01, —, —, 74—80; **ж**, 81, 77—80/0,01, —, —, 148—150; **з**, 86, 83—85/0,02, —, —, 140—142 и 99,5—101; **и**, 75, 79—82/0,2, —, —, 157—158; **к**, 84, 80—84/0,25, —, —, 131—133 и 102—104; **л**, 40 (считая на IIл), 77—79/0,23, 1,5681 (при 19°), —, 211—212; семикарбазон (СК), т. пл. 204—205°. 10 *г* **IIIб** встряхивают 5 мин. со 100 *мл* 10%-ной H_2SO_4, извлекают эфиром **IVб**, выход 87%, т. кип. 75—77°/26 *мм*, $n^{17}D$ 1,4430 d_4^{20} 0,9114. Также получены **IV** (приведены в-во, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): **а**, 65,5, 59—60/27, 1,4375, 0,9200; **г** 62,5, 78—80/80, 1,4827, 0,9036; **д**, 90, 68—71/0,01, 1,4666, 0,9145 (омылен в гераниевую к-ту, т. кип. 93—95°/0,03 *мм*, $n^{17}D$ 1,4780); **е**, 89, 76—79/0,02, 1,4671, 0,9107; **ж**, 90, 81—83/0,05, 1,4669, 0,9059; **з**, 80, 93—94/0,13, 1,4652, 0,8971; **и**, 85, 72—74/0,01, 1,4684, 0,9022; **к**, 82,5, 85—86/0,2, 1,4778, 1,0280; **л**, 34, 86—88/0,02, 1,5560, 0,9482 (омылен в дегидрогераниевую к-ту, т. пл. 182—183°). Из **I** и циклогексанона аналогично **III** получен 1-этоксиэтинилциклогексанол-1 (выход 76%, т. кип. 75—76°/0,02 *мм*, $n^{20}D$ 1,4830, d_4^{20} 1,0085), превращенный затем в циклогексилиденуксусный альдегид, выход 52%, т. кип. 50—52°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4880; ДНФГ, т. пл. 194—195°; СК, т. пл. 198—199°. $C_2H_5OC{\equiv}CMgBr$ (из 18 *г* **I**) конденсируют с 23,25 *г* $(CH_3)_2C{=}CHCHO$, полученную по обычной методике эфирную вытяжку перемешивают 1 час с 10%-ной H_2SO_4 и выделяют **VII**, R = $(CH_3)_2C{=}CH$, выход 28,3%, т. кип. 49—52°/0,05 *мм*, $n^{20}D$ 1,5004, d_4^{20} 0,9432. Так же получены **VII**, R = C_6H_5, выход 50%, т. кип. 83—84°/0,02 *мм*, $n^{20}D$ 1,5596, и **VII**, R = C_3H_7, выход 51%, т. кип. 83—85°/0,25 *мм*, $n^{20}D$ 1,4349, d_4^{20} 0,8986. Приведены данные УФ-спектров полученных ДНФГ и СК. Сообщение 189 см. РЖХим, 1958, 60950.

Г. Кондратьева

64356. **Исследование процесса изомеризации и димеризации диметилвинилкарбинола в зависимости от pH реагента. III. Действие на диметилвинилкарбинол соляной кислоты, насыщенной NaCl и $MgCl_2$, и плавиковой кислоты. Лебедева А. И., Алмаши Л. Ф.**, Ж. общ. химии, 1958, **28**, № 4, 904—908

Действием на диметилвинилкарбинол (**I**) плавиковой к-ты (**II**) и насыщ. р-ров NaCl и $MgCl_2$ в HCl-к-те различной конц-ии выделены изопрен (**III**), γ,γ-диметилаллиловый спирт (**IV**), γ,γ-диметилаллиловый эфир **I** (**V**), γ,γ-диметилаллиловый эфир **IV** (**VI**), линалоол (**VII**) и гераниол (**VIII**). При действии на **I** р-ров NaCl и $MgCl_2$ в 10 ч. HCl выделен еще гераниолгидрат (**IX**). Понижение pH реагента уменьшает кол-во вернувшегося из р-ции **I** и увеличивает выходы **III**, **VI**, **VII**, **VIII**. Смесь 50 *г* **I** и 50 *г* 1 н. HCl (5 *г* 10 н. HCl), насыщ. NaCl ($MgCl_2$), или 50 *г* 1 н. **II** (5 *г* 10 н. **II**) перемешивалась 96 час. при 20°, 3 часа при 30—40° и 3 часа при 70—80°. Разгонкой выделены **III**, т. кип. 34—36°; **I**, **IV**, т. кип. 49°/10 *мм*, идентифицирован по кислому 3-нитрофталевому эфиру, т. пл. 128—129°; **V**, **VI**, т. кип 55°/3 *мм*; **VII**, т. кип. 69°/3 *мм*; **VIII**, т. кип. 98°/3 *мм*; и **IX**, т. кип. 148—150°/10 *мм*, $n^{19}D$ 1,4738, d_4^{19} 0,9484. Строение **IX** доказано озонированием. Приведены спектры комб. расс. **I**, **IV**, **VI**—**IX** и ИК-спектры **I**, **IV** и **VI**—**VIII**. Сообщение II см. РЖХим, 1954, 14436.

М. Терпугова

64357. **Новый метод введения перекисных групп в молекулу органического соединения. Хараш, Фоно** (A new method of introducing peroxy groups into organic molecules. Kharasch M. S., Fono Andrew), J. Organ. Chem., 1958, **23**, № 2, 324—325 (англ.)

В присутствии небольших кол-в солей Cu, Co и Mn гидроперекиси алкилов и арилов реагируют с органич. соединениями, содержащими активный H, замещая его на перекисную группу. Обсуждается ионный механизм р-ции. В присутствии 0,2 мол.% Co-, Cu- или Mn-солей 2-этилгексановой к-ты при нагревании (60—70%) р-ция протекает за 12 час. с выходом 70%. В качестве р-рителя использовали C_6H_6, $CHCl_3$, гептан, *трет*-C_4H_9OH, пиридин, CH_3COOH, нитробензол, этилацетат. Этим методом (70°. 24 часа) получены перекиси (приведены в-во, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$): α-кумил-*трет*-бутилперекись, 90, —, —; 2-метил-2-*трет*-бутилпероксициклогексанон, 90, 66/2, 1,4431; 2-*трет*-бутилпероксициклогексанон, 20, 52/0,15, 1,4500; α-кумилпероксициклогексен, 90, 98/0,1, 1,5238. Взаимодействием октена-1 с *трет*-C_4H_9OOH получены равные кол-ва 1-*трет*-бутилпероксиоктена-2 и 3-*трет*-бутилпероксиоктена-1, т. кип. 57°/2,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4243. Из диметиланилина в C_6H_6 (20°) получен N-метил-N-*трет*-бутилпероксиметиланилин, не разлагающийся при кипячении в C_6H_6 (24 часа), выход 95%, т. кип. 75°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5160. Данные ИК-спектров полученных соединений указывают на наличие перекисных групп в α-положении к карбонилу.

В. Тынянкина

64358. **Исследование альдольных реакций в газовой фазе. II. О реакции между формальдегидом и ацетальдегидом. Малиновский, Енджеевская, Басинский, Липский** (Badania nad reakcjami aldolowymi w fazie gazowej. II, O reakcji między aldehydem mrowkowym a aldehydem octowym. Malinowski Stanisław Jędrzejewska Hanna, Basiński Stanisław, Lipski Zbigniew), Roczn. chem., 1957, **31**, № 1, 71—79 (польск.; рез. англ.)

В продолжение прежней работы (см. сообщение 1, РЖХим, 1958, 1204) исследована р-ция образования акролеина (**I**) из формальдегида и ацетальдегида при проведении смеси паров над SiO_2 (силикагель), пропитанным до содержания 7% Na_2WO_4, K_2WO_4, Na_2TiO_3 или K_2TiO_3. Отношение Na_2O к SiO_2 изменялось от 1 : 1 до 1 : 3,18. Для каждого катализатора определена зависимость между выходом **I**, т-рой р-ции и нагрузкой катализатора. При постоянной нагрузке катализатора 42,7 *г* альдегидов на 1 *л* катализатора в час, оптимальные условия р-ции таковы (приводится катализатор, т-ра р-ции в °С, выход **I** в %): $Na_2O \cdot 2SiO_2$, 300, 38,7; $K_2O \cdot 3,44\ SiO_2$, 275, 42; SiO_2—Na_2WO_4, 250, ~ 33; SiO_2—K_2WO_4, 250, ~ 35; SiO_2—Na_2TiO_3 250, ~48; $SiO_2{=}K_2TiO_3$ 225, 56,5.

M. Kowalski

64359. **Исследование альдольных реакций в газовой фазе. III. Малиновский, Басинский, Ольшевская, Зеленевская** (Badania nad reakcjami aldolowymi w fazie gazowej. III. Malinowski Stanisław, Basiński Stanisław, Olszewska Maria, Hanna Zieleniewska), Roczn. chem., 1957, 31, № 1, 123—129 (польск.; рез. англ.)

При пропускании смеси паров эквимолярных кол-в формальдегида и пропионового, *н*-масляного или *н*-ва-

лорианового альдегида при т-ре 250—325° над силикагелем, пропитанный жидким стеклом состава $Na_2O \cdot 3{,}18SiO_2$ до конц-ии 7% образуются соответственно α-метил-(I), α-этил-(II) и α-(*н*-пропил)-акролеин (III). Р-цию проводят, как описано ранее (см. РЖХим, 1958, 1204). Выход **I**—**III** зависит от т-ры, нагрузки катализатора и природы исходного альдегида. В оптимальных условиях (275°, нагрузка катализатора 40—45 *г* альдегида на 1 *л* катализатора в час) получены **I**, выход 45,6%, **II**, выход 49,2%, и **III**, выход 59%. **I**—**III** охарактеризованы семикарбазонами и 2,4-динитрофенилгидразонами. M. Kowalski

64360. **Фотохимия гексанона-2 в газовой фазе. Брунет, Найс** (Photochimie de l'hexanone-2 en phase gazeuse. Brunet V., Noyes W. Albert, Jr), Bull. Soc. chim. France, 1958, № 1, 121—123 (франц.)

Исследована р-ция диссоциации (РД) гексанона-2 (I) при облучении на CH_3COCH_3 и $CH_3CH{=}CH_2$. РД практически не зависит от т-ры и от присутствия O_2. Авторы предполагают, что РД является результатом высшего синглетного состояния **I**, в отличие от диссоциации I на свободные радикалы, обусловленной триплетным состоянием. Возможно, что при РД образуется промежуточный шестичленный цикл за счет водородной связи атома O и H, находящегося в γ-положении. Е. Караулова

64361. **О взаимодействии пинакона с дикетеном. Даев Н. А., Дашунин В. М.** Хим. наука и пром-сть, 1958, 3, № 1, 127—128

В поисках метода получения 2,3-диметилгептен-2-она-6 (I) и выяснения механизма р-ции: $(CH_3)_2C(OH){-}C(OH)(CH_3)_2$ (II) + $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ (**III**) → **I** + CO_2 + C_2H_5OH + H_2O, синтезирован диацетоацетат II (IV) и исследовано его превращение при нагревании. Взаимодействием **II** с дикетеном в присутствии каталитич. кол-ва Na при 70—90° получен **IV**, выход 80,5%, т. пл. 134—135° (из сп.), строение которого доказано образованием **III** при кипячении со спиртом и расщеплением водн. щелочью до ацетона, **II** и CH_3COOH. Получить моноацетоацетат **II** не удалось. IV распадается при 200° с выделением CO_2 и образованием 47% $CH_2{=}C(CH_3)C(CH_3){=}CH_2$ (**V**) (аддукт **V** с малеиновым ангидридом, т. пл. 78°), ацетона, 20,5% I (т. кип. 185—189°, $n^{20}D$ 1,4470; семикарбазон, т. пл. 159—160°), 17% $CH_2{=}C(CH_3)C(CH_3)_2OH$ (**VI**) [т. кип. 117—119°, $n^{20}D$ 1,4326; 3,5-динитробензоат, т. пл. 124° (из бал.-петр. эф.)], 5,2% **II** и 6,5% дегидрацетовой к-ты. Образование при распаде **IV** таких в-в, как **I** и VI, указывает на то, что промежуточным продуктом распада является ацетоацетат **VI**. В-ва **VI** и **IV** суть промежуточные продукты в р-ции **II** с **III**.

64362. **Исследование винилмагнийорганических соединений. XVI. Приготовление сопряженных диэтиленовых кетонов. Кризан, Норман** (Recherches sur les magnésiens vinyliques (XVI). Préparation de cétones biét hyléniques conjuguées. Crisan C., Normant H.), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 11—12, 1451—1454 (франц.)

Взаимодействием винилмагнийбромидов, прицотовленных в тетрагидрофуране (I) (РЖХим, 1955, 28981), с моноацеталями алифатич. или изобутиловыми эфирами алициклич. β-дикетонов приводит к образованию диен-2,4-онов-1. При разложении магнийорганич. комплекса избытком H_2SO_4 происходит как омыление ацеталей (или эфиров енолов), так и отщепление образовавшейся при конденсации OH-группы с появлением двойной связи, сопряженной с кетогруппой. К 0,2 моля магнийвинилбромида (II) в 40 *мл* I, разбавленном эфиром, при т-ре 0° добавляют 0,1 моля моноацеталя ацетилацетона (**III**), после 6 час. перемешивания разлагают 40 *мл* 5%-ной H_2SO_4, 55—56°/15 *мм*, $n^{21}D$ 1,4992, d_4^{21} 0,9017. Так же из **III** и $CH_3CH{=}MgBr$ (**IV**) получают 70% 4-метилгептадиен-3,5-она-2, т. кип. 79—80°/16 *мм*, $n^{22}D$ 1,5045, d_4^{22} 0,896; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 172° (из сп.); из **III** и $(CH_3)_2C{=}CHMgBr$ (**V**) получают 2,4-диметилгептадиен-2,4-он-5, т. кип. 86—88°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,4973, d_4^{20} 0,884; ДНФГ, т. пл. 148°; из **III** и $C_6H_5C(CH_3){=}CHMgBr$ (**VI**) получают 70% 1,3-диметил-1-фенил-гексадиен-1,3-она-4, т. кип. 104—108°/0,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5758, d_4^{20} 1,006. При кипячении 6 час. с отбором воды 35 *г* 2-метилциклопентандиона-1,3 с 200 *мл* C_6H_6, 50 *мл изо*-C_4H_9OH и 9 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ получают 90% изобутилового эфира енола (**VII**), т. кип. 109—110°/1 *мм*. Из **VII** и **II**, **IV**, **V**, **VI** получены 2-метил-1-алкенилциклопентен-1-он-3 [здесь и далее приведены алкенил, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, *n D*, d_4 (в скобках т-ра в °С), т. пл. ДНФГ в °С]: винил, 35, 63/1,5, 1,5481, 0,985 (23), 242; пропенил, 50, 69/0,1, 1,0534, 0,974 (25), 221; изокротил, 72, 88—92/0,5, т. пл. 60°, ДНФГ, т. пл. 246°; α-метилстирил, 60, т. пл. 85°. При конденсации 0,15 моля изобутилового эфира енольной формы димедона (**VIII**) (получен как **VII**, т. кип. 97—99°/0,9 *мм*) с 0,3 моля **II**, **IV**, **V** получены 1-алкенил-5,5-диметилциклогексен-1-оны-3: винил, 72, 92/1,5, 1,5300, 0,946 (22), —; пропенил, 65, 102/1,5, 1,5312, 0,947 (18), —; изокротил, 85, 85—87/0,3, 1,5168, 0,935 (22), —. Из изобутилового эфира енольной формы 2-метилдигидрорезорцина и **II** получено 70% 1-винил-2-метилциклогексен-1-она-3, т. кип. 56—57°/0,5 *мм*, $n^{21}D$ 1,5519, d_4^{21} 0,998; ДНФГ, т. пл. 181°. Из 0,1 моля изобутилового эфира дигидрорезорцина и по 0,2 моля **II**, **IV**, **V** и **VI** получены 1-алкенилциклогексен-1-оны-3: винил, 90, 95—96/12, 1,5508, 1,002 (19), 192; пропенил, 74, 82/0,7, 1,5607, 0,987 (19), 176; изокротил, 86, 87/0,7, 1,5463, 0,970 (20), —; α-метилстирил, 94, 146—149/0,5, 1,6211 1,058 (21), —. Сообщение XV см. РЖХим, 1957, 54284. И. Котляревский

64363. **Исследование винилмагнийорганических соединений. XVII. Получение этиленовых аминов и аминоспиртов. Фичини, Норман** (Recherches sur les magnesiens vinyliqus XVII. Préparation d'amines et d'amine-alcools éthyléniques. Ficini Jacqueline, Normant Henri), Bull. Soc. Chim. France, 1957, № 11—12, 1454—1458 (франц.)

α-Аминоэфиры $ROCHR'NR_2''$ при действии винилмагнийбромидов (**I**) образуют α-этиленовые третичные амины типа $CH_2{=}CHCHR'NR_2''$. Из циклич. аминоэфиров, напр., оксазолидинов, образуются соответствующие непредельные аминоспирты. **I** присоединяются также к шиффовым основаниям с образованием вторичных α-этиленовых аминов. К приготовленному в тетрагидрофуране (II) 0,2 моля $CH_3CH{=}{=}CHMgBr$ (III) при охлаждении прибавляют эфирный р-р 0,1 моля $(CH_3)_2NCH(C_6H_5)OC_4H_9$, нагревают 1 час, через 12 час. выделяют $(CH_3)_2NCH(C_6H_5)CH{=}{=}CHCH_3$, выход 93%, т. кип. 55°/03 *мм*, $n^{15,5}D$ 1,5181, $d_4^{15,5}$ 0,9163; иодметилат, т. пл. 204°. Так же получены из $(C_2H_5)_2NCH(C_6H_5)OC_4H_9$ следующие $(C_2H_5)_2NCH(C_6H_5)CH{=}CRR'$ (приведены R, R', выход в %, т. кип. в °С/*мм*, *n D*, d_4, в скобках т-ра в °С, т. пл. пикрата в °С): H, CH_3, 73, 75/0,1, 1,5134, 0,9187 (15), 135; CH_3, CH_3, 87, 88/0,6, 1,5121, 0,0099 (20), 133. Из $(CH_2)_4NCH(C_6H_5)OC_4H_9$ (т. кип. 122—123°/0,1 *мм*) получены $(CH_2)_4NCH(C_6H_5)CH{=}CRR'$ (данные те же): H, CH_3, 94, 103/0,9, 1,5320, 0,9616 (20,5), 171; H, H, 60, 124/14, 1,5320, 0,9703 (19,5), 138. Из $(C_2H_5)_2NCH_2OC_4H_9$ (т. кип. 62°/18 *мм*, $n^{19,5}$ 1,4180, $d_4^{19,5}$ 0,8167) получены $(C_2H_5)_2NCH_2CH{=}CRR'$: H, CH_3, 90, 59/38, 1,4310, 0,7873 (22), 80. Из $(CH_2)_4NCH_2OC_4H_9$ (т. кип. 78°/15 *мм*, $n^{22}D$ 1,4420, d_4^{22} 0,8831) получены $(CH_2)_4NCH_2CH{=}CRR'$: CH_3, C_6H_5, 70, 121/1, 1,5514, 0,9773 (22), 131; CH_3, CH_3, 70, 62/12, 1,4640, 0,8474 (21), 115; H, CH_3 (*цис*- и *транс*-формы) а) т. кип. 57—58°/40 *мм*, пикрат, т. пл. 89°, б) т. кип.

72—73°/40 *мм*, пикрат, т. пл. 98°. Из $O(CH_2)_4CHN(C_2H_5)_2$ получены $HO(CH_2)_4CH(CH{=}CRR')N(C_2H_5)_2$: H, CH_3, 70, 133/12, 1,4710, 0,9006 (22), —; H, H, 50, 125/12, 1,4662, 0,8966 (22), —. Из III и $O(CH_2)_2NRCHR'$ (IV) получены $HO(CH_2)_2NRCHR'CH{=}CHCH_3$' CH_3, H, 48, 74/12, 1,4611, 0,9031 (23), пикрат бензоата, т. пл. 108°; C_6H_5, H, 68, 128,5/0,5, 1,5635, 1,0362 (24), пикрат бензоата, т. пл. 112°; CH_3, C_6H_5, 72, 153/12, 1,5330, 1,0024, (20,5), —; C_6H_5, CH_3, 69, 117/0,6, 1,5561, 1,0224 (20), —. Из $O(CH_2)_3NC_4H_9CHC_6H_5$ (т. кип. 88°/0,5 *мм*, $n^{22}D$ 1,5142, d_4^{22} 0,9970) и III получено 80% $HO(CH_2)_3NC_4H_9CH(C_6H_5)CH{=}CHCH_3$, т. кип. 130°/0,1 *мм*, $n^{22,5}D$ 1,5171, $d_4^{22,5}$ 0,9714. Из 0,15 моля III в II (кипячение 2 часа) и 0,1 моля $C_6H_5CH{=}NC_6H_5$ (разлагают NH_4Cl и NH_4OH) получают 64% $C_6H_5NHCH(C_6H_5)CH{=}CHCH_3$, т. кип. 136°/0,5 *мм*, хлоргидрат (ХГ), т. пл. 162—163°, гидрируется над Ni в $C_6H_5NHCH(C_6H_5)C_3H_7$, т. кип. 137°/0,7 *мм*, ХГ, т. пл. 205°. 0,2 моля Mg в II, кристалл йода и 0,1 *мл* бромпропена (V) нагревают до начала р-ции, II заменяют в токе N_2 на 25 *мл* $(C_4H_9)_2O$ и вводят 0,2 моля V и 75 *мл* эфира, кипятят 2 часа и при 0° вводят 0,1 моля $C_4H_9N{=}CHC_6H_5$ (VI), через 12 час. выделяют 75% *цис-* и *транс*-изомеров $C_4H_9NHCH(C_6H_5)CH{=}CHCH_3$, а) т. кип. 130—131°/18 *мм*, $n^{24}D$ 1,5075, d_4^{24} 0,9087, ХГ, т. пл. 168°, б) т. кип. 144—145°/18 *мм*, ХГ, т. пл. 182°. Так же из VI и $(CH_3)_2C{=}CHMgBr$ с выходом 50% получают $C_4H_9NHCH(C_6H_5)CH{=}C(CH_3)_2$, т. кип. 104—105°/1 *мм*, $n^{22}D$ 1,5067, d_4^{22} 0,9031, ХГ, т. пл. 236° (разл.), из VI и $CH_3CH{=}C(CH_3)MgBr$ получено 43% $C_4H_9NHCH(C_6H_5)C(CH_3){=}CHCH_3$, т. кип. 90°/0,6 *мм*, $n^{23}D$ 1,5130, d_4^{23} 0,9197, ХГ, т. пл. 192°. Для сравнения получен $(CH_3)_2NCH(C_6H_5)CH(CH_3)_2$, т. кип. 56—57°/0,5 *мм*, $n^{23}D$ 1,4998, пикрат, т. пл. 160°. IV, $R = C_6H_5$, $R' = H$, т. пл. 33°; IV, $R = CH_3$, $R' = C_6H_5$, т. пл. 60—61°. Пикрат 1-диэтиламинопропена-2, т. пл. 93°, выделен перегонкой реакционной смеси $(C_2H_5)_2NCH_2OC_4H_9$ и $CH_2{=}CHMgBr$.

И. Котляревский

64364. Фотохлорирование бутирил-, валерил- и капроилхлоридов. Смит, Хертог (Photochlorination of butyryl, valeryl and caproyl chloride. Smit P., Hertog H. J. den), Recueil trav. chim., 1958, 77, № 1, 73—80 (англ.)

Исследовалось фотохлорирование C_3H_7COCl (I), C_4H_9COCl (II) и $C_7H_{15}COCl$ (III) в жидкой фазе при 20°. I—III реагируют с 1/3 эвимолекулярного кол-ва Cl_2 при облучении ртутной лампой. Монохлорпроизводные I—III охарактеризованы получением *n*-толуидидов. Идентичность α-, β-, δ- и ε-хлоркапроновых к-т (IV к-та) установлена синтезом. Найдено, что I дает < 2% α-, 50—55% β- и 45—50% γ-хлор-I, II дает < 1,5% α-, 15—20% β-, 50—55% γ- и 30—35% δ-хлор-II, при хлорировании III выделены < 1% α-, 5—10% β-, 25—30% γ-, 40—45% δ- и 20—25% ε-хлор-III, что объясняется более быстрым замещением вторичного атома H, чем первичного. Высокий выход δ-III вызывается дезактивацией атома H в β- и γ-положении COCl-группой. I получен из C_3H_7COOH и C_6H_5COCl. 7 *л* Cl_2 пропускали в 0,95 моля I 50 мин. (мол. соотношение $Cl_2 : I = 1 : 3$) при 20° и 1 *ат* при освещении ртутной лампой в 125 *в*, разгонкой в вакууме на колонке (16 теоретич. тарелок) выделяли 74,5 *г* I, 2% α-хлор-I, т. кип. 46—62°/40 *мм*; *n*-толуидид, т. пл. 72—75°, 51% β-хлор-I, т. кип. 67—70°/40 *мм*, 47% γ-хлор-I, т. кип. 83—85°/40 *мм*, и 2,2 *г* высокохлорированного продукта, т. кип. 86—125°/40 *мм*. В тех же условиях за 65 мин. хлорировали 0,96 моля II 8,5 *л* Cl_2, разгонкой на колонке в 6 теоретич. тарелок выделяли 77 *г* II, фракцию с т. кип. 77—83°/25 *мм*, состоящую из 1,1% α- и 17% β- (считая на II), 51% γ-хлор-II, 31% δ-хлор-II, т. кип. 96—100°/25 *мм*, и 3 *г* высокохлорированного продукта с т. кип. 104—135°/25 *мм*. Из 0,94 моля III за 70 мин. хлорирования выделяли 88 *г* III, фракцию с т. кип. 87—94°/20 *мм*, содержащую 0,75% α- и 7—8% β-(считая на III), 28—29% γ-хлор-III, 41% δ-хлор, III, т. кип. 99—102°/20 *мм*, *n*-толуидид, т. пл. 85—86° (из лигр.); δ-хлоркапронамид, т. пл. 80,5—81,5° (из воды, 22% ε-хлор-III, т. кип. 111—114°/20 *мм*; *n*-толуидид, т. пл. 79,5—81,5 (из лигр.), и 5,9 *г* высокохлорированного продукта. Получены *n*-толуидиды β-хлор-III, т. пл. 101—102°, и γ-хлор-III, т. пл. 83—84,5° (из лигр.-водн. сп.). Синтезированы IV: α-IV из гексена-1 через 2-хлоргексанол-1, т. кип. 115,5—116.5°/8 *мм*, $n^{25}D$ 1,4430; β-IV из малоновой к-ты и C_3H_7CHO, т. кип. 102—102,5°/3,5 *мм*; $n^{20}D$ 1,4480; γ-IV получили в процессе хлорирования III; δ-IV из δ-капролактона действием 38%-ной HCl при 0°, а затем нагревании 4 часа при 150°; ε-IV из капролактама через N-нитрозосоединение, т. кип. 90—92°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4555.

В. Тынянкина

64365. Химия оксамидинов. I. Вудберн, Гофман (The chemistry of oxamidines. I. Woodburn Henry M., Hoffman Warren E.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 2, 262—268 (англ.)

Взаимодействием $(CN)_2$ с органич. соединениями синтезированы оксамидины $RNHC({=}NH)C({=}NH)NHR$ (I). Алифатич. кристаллич. I устойчивы к т-ре, немного превышающей их т-ру плавления, а жидкие разлагаются при перегонке. Растворимость в воде зависит от мол. веса и очень мала уже у C_4. Исследованы свойства I. Они легко гидролизуются влагой воздуха. При действии HCl, HBr, HNO_3, HNO_2, H_2CO_3, пикриновой и щавелевой к-т I образует соли $[RNHC{=}NH]_2 \cdot 2HX$. При смешении спирт. р-ров $NiCl_2$ или $CuCl_2$ и I образуются комплексы $[RNHC({=}NH)]_2 \cdot MCl_2 \cdot 2H_2O$. В р-ции $I \cdot HCl$ с $R'NH_2$, если R и R'-одинаковы, замещается H иминогруппы с образованием тетраалкилзамещ. I. Если R' и R различны, то вначале R замещается на R', а затем замещается H иминогруппы. Ацилирование I действием R'COCl идет в случае ароматич. R' с образованием $[RNHC({=}NCOR')]_2$, а в случае алифатич. R' получены $(R'CONHCO)_2$, так как одновременно с ацилированием происходит гидролиз. I очень трудно восстанавливаются. I ($R = CH_3$) и его хлоргидрат синтезированы по методу, описанному ранее (Woodburn H. M. и др., J. Organ. Chem., 1950, 15, 541). Р-р I ($R = CH_3$) в 95%-ном спирте насыщали сухим HCl, выход моногидрата $I \cdot 2HCl$ ($R = CH_3$) 73%, т. пл. 156—157° (из сп.); $I \cdot 2HCl$, т. пл. 289—291° (из сп.). 33%-ный р-р 1 моля *н*-$C_4H_9NH_2$ обрабатывали $(CN)_2$ при охлаждении (0°), через 1 час отфильтровывали I ($R = $ *н*-C_4H_9) (II), выход 65—70%, т. пл. 62—63°. Получены пикраты I (приведены R, выход в % пикрата, т. пл. в °C): CH_3, 73, 226—228; C_2H_5, 71, 210—213; *н*-C_3H_7, 88, 210—212; *изо*-C_3H_7, 13, 201—202; *н*-C_4H_9, 70, 203—210; *н*-C_5H_{11}, 57, 184—186; C_6H_5, очень мало, 102. Р-р 2 *г* $I \cdot 2HCl$ ($R = $ *н*-C_3H_7) в воде нейтрализовали 0,1 н. NaOH, экстрагировали эфиром полученное основание и упаривали при 85—95°, остаток прибавляли к избытку $(C_2H_5CO)_2O$, через 12 час. выделяли I ($R = $ *н*-C_2H_5CO), т. пл. 227—229° (из этилацетата); этот же продукт получен при действии C_2H_5COCl. Аналогично получены I (приведены R, выход в %, т. пл. в °C): *н*-C_3H_7CO, 25, 199—201; CH_3CO, 6, 236—238 (из этилацетата). При действии $(C_6H_5CO)_2O$ или C_6H_5COCl на II синтезирован $[C_4H_9NHC({=}NCOC_6H_5)_2$, выход 87% и 78% соответственно, т. пл. 207—209° (разл.). Взаимодействием $II \cdot 2HCl$ с этилендиамином получен *бис*-(Δ^2-2-имидазолинил), т. пл. 290°; с $HSCH_2CH_2NH_2 \cdot HCl$ получен *бис*-(Δ^2-2-тиазолинил), т. пл. 127—129°; с $HOCH_2CH_2NH_2$ (III) образуется *бис*-(Δ^2-2-оксазолин-

ил), т. пл. 210—212°; действием на избыток **III** получен β,β'-дихлордиэтилоксамид, т. пл. 203°. Получены производные II с этиленгликолем, *о*-фенилендиамином, 2-аминобензтиолом, *о*-аминофенолом. Приведены данные УФ-спектров полученных производных.

В. Тынянкина

64366. **Химия оксамидинов. II. Реакция с сероводородом. Вудберн, Платек, Граминский** (The chemistry of oxamidines. II. Reaction with hydrogen sulfide. Woodburn Henry M., Platek Walter, Graminski Edmond L.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 2, 319—320 (англ.)

При взаимодействии $(CN)_2$ с $H_2N(CH_2)_xOH$ образуются $[H_2N(CH_2)_xOC(=NH)]_2$ или $[HO(CH_2)_xNHC(=NH)]_2$ (I). Обработка I H_2S приводит к $[RNHC(S)]_2$ (II), синтезированным также из RNH_2 и $[H_2NC(S)]_2$. Действие H_2S сходно с р-цией гидролиза **I** в холодном водн. р-ре в присутствии RNH_2 по схеме: $[RNHC(=NH)]_2$ (III) + 2HOH → $[RNHC(O)]_2 + 2NH_3$. К р-ру 2 *г* III (R = *н*-C_4H_9) в небольшом кол-ве спирта добавляли воду, охлаждали, полученный р-р насыщали H_2S, через 12 час. отфильтровывали **II** (R = *н*-C_4H_9), выход 70%, т. пл. 41,5—43° (из сп.). **II** (R = *н*-C_4H_9) также получен из смеси 0,1 моля $(H_2NC(S)_2$ в 48 *г* спирта и 2,1 моля *н*-$C_4H_9NH_2$. Аналогично синтезированы II (приведены R, выход в %, т. пл. в °С): C_2H_5, 45,0, 57,5—59, (из водн. сп.); 3-метоксипропил, 60, 44—45,5 (из водн. сп.); 2-этоксиэтил —, 51—52 (из водн. сп.); 2-оксиэтил (IV), 8.5, 83—85 (из этилацетата-CCl_4). К 0,2 моля $HOCH_2CH_2NH_2$ прибавляли 0,06 моля $[H_2NC(S)]_2$, нагревали, пропускали H_2S и при нагревании размешивали 0,5 часа, охлажденную смесь разбавляли 20 *мл* воды, выделяли **IV**, выход 28%. Изучали ИК-спектры полученных в-в.

В. Тынянкина

64367. **Реакция ненасыщенных жирных кислот с малеиновым ангидридом и ее использование. 8. Изучение *транс*-стереоизомеров аддуктов малеинового ангидрида с ненасыщенными жирными кислотами. Сигэно, Караки, Тадокоро, Комори** (Shigeno Yoshihiro, Karaki Toshio, Tadokoro Akitoshi, Komori Saburo), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 5, 577—582 (японск.)

При нагревании 1 моля олеиновой к-ты (I) с 4 молями малеинового ангидрида (II) при 160—200° в течение 4 час. в атмосфере CO_2 образуется аддукт (III), этерификацией которого CH_3OH в присутствии конц. H_2SO_4 получена смесь *цис*- и *транс*-триметиловых эфиров, т. кип. 175—210°/10^{-3} *мм*, кол-во *транс*-изомера увеличивается при повышении т-ры р-ции. В тех же условиях элаидиновая к-та (IV) образует с **II** также III, но р-ция проходит легче, этерификацией получена смесь главным образом *транс*-триметилового эфира с примесью *цис*- (изучались ИК-спектры). Образование смесей *цис*- и *транс*-изомеров объяснено изомеризацией исходных **I** и **IV** в условиях опыта, так конечный продукт р-ции **I** с **II** при 160° (в основном *цис*-конфигурации) не изменился при нагревании в течение 6 час. при 200°, при частичной изомеризации исходной I выход *транс*-изомера после р-ции с **II** (180°, 4 часа) повысился на 10%. Соотношение *цис*- и *транс*-изомеров в конечных продуктах р-ции не влияет на их пластифицирующие свойства в отношении поливинилхлорида (ниполит-М-1500). Сообщение 7 см. РЖХим, 1958, 55772.

Л. Яновская

64368. **Химия ацетиленовых эфиров. XXX. Присоединение трихлоруксусной кислоты, ее ангидрида и хлорангидрида к этоксиацетилену. Брукема, Верф, Аренс** (Chemistry of acetylenic ethers. XXX. Additions of trichloroacetic acid, its anhydride and its chloride to ethoxyacetylene. Broekema R., Werf S. van der, Arens J. F.), Recueil trav. chim., 1958, **77**, № 3, 258—266 (англ.)

При прибавлении 1 моля CCl_3COOH (I) к $HC\equiv\equiv COC_2H_5$ (II) при 0° образуется $CH_2=C(OC_2H_5)$-$OCOCCl_3$ (III), т. кип. 64—80°/1—2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4600—1,4608, а проведение р-ции присоединения в обратном порядке приводит к $CCl_3COCH=C(OC_2H_5)OCOCCl_3$ (IV), выход 61%. При дальнейшем действии эфирного р-ра **I** на **III** при 0° и стоянии 24 часа (~20°) образуется $(CCl_3CO)_2O$ (V), выход 91%, $n^{20}D$ 1,4843, d_{20}^{20} 1,58. При прибавлении 2 молей **I** к 1 молю **II** также образуется **V**, выход 81%, т. кип. 78—82°/1—2 *мм*. При алкоголизе **III** (2 дня, ~20°) получен $CH_3COOC_2H_5$ и $CCl_3COOC_2H_5$ (VI), т. кип. 56—61°/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,4500. Р-р 20 *г* **V** в 25 *мл* абс. эфира прибавляют к р-ру 8 *г* II в 25 *мл* абс. эфира, охлаждают во избежание саморазогревания и через 12 час. разгоняют, выделяют **IV**, выход 53%, т. кип. 138—139°/2,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,506, т. пл. 37—42°. Кипячением **IV** с абс. спиртом (3 часа) получают $CCl_3COCH_2COOC_2H_5$ (VII), выход 89%, т. кип. 92°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4705, и **VI**. К р-ру 22 *г* $CCl_3CH(OH)$-$CH_2COOC_2H_5$ в 80 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют р-р 6 *мл* H_2SO_4 в 50 *мл* лед. CH_3COOH и при т-ре ниже 60° медленно прибавляют 10 *г* CrO_3, перемешивают 1 час, разбавляют водой до 400 *мл*, выделяют **VII**, выход 28%. К 10 *г* **II** при охлаждении прибавляют по каплям 20 *г* CCl_3COCl и через 1 день перегонкой выделяют $CCl_3COCH=C(OC_2H_5)Cl$ (VIII), выход 52%, т. кип. 106—111°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5299, d_{20}^{20} 1,46. При кипячении **VIII** с абс. спиртом (3 часа) получен **VII**. При термич. разложении 23 *г* **III** (140—190°) выделено 5,6 *г* **VII**, 5,3 *г* $(CCl_3CO)_2CHCOOC_2H_5$ (IX), т. кип. 139—142°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4990—1,5007, и 2 *г* $CH_3COOC_2H_5$, а при нагревании смеси 15,5 *г* **VII** и 23 *г* **III** получено 14 *г* **IX** и 5 *г* $CH_3COOC_2H_5$. В р-р 10 *г* **II** в абс. эфире пропускают 1 *экв* HBr-газа при —10° (1,25 часа), получают $CH_2=CBrOC_2H_5$ (X), выход 66%, т. кип. 56°/114 *мм*, $n^{20}D$ 1,4512, а при пропускании 2 *экв* HBr-газа образуется $CH_3CBr_2OC_2H_5$, выход 62%, т. кип. 50°/16,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4954. Приведены данные ИК-спектров **III, IV, V, VI, VII** и **X** и УФ-спектров **IV** и **VIII**. Сообщение XXIX см. РЖХим, 1958, 57360.

В. Руденко

64369. **О синтезе аминов по методу Лейкарта. Кост А. Н.**, Научн. докл. высш. школы. Химия и хим. технол., 1958, № 1, 125—129

Исследовали применение скелетных Ni (I) и Co (II) катализаторов в р-ции Лейкарта. Установлено, что **II** действует менее энергично, но позволяет определить конец р-ции гидраминирования по изменению окраски реакционной массы. **II** немного эффективнее катализатора, полученного пиролизом формиата Co. При гидраминировании 3-метилциклогексанона и 1-метилциклогексен-1-она-3 (III) получена смесь равных кол-в в *цис*- и *транс*-3-метилциклогексиламинов (IV). Проверена методика получения моно-(V) и дициклогексиламина (VI) и замечено, что **VI** иногда загрязнен формилциклогексиламином, образующимся за счет гидролиза. Рассмотрен ионный механизм р-ции. К 60 *г* неочищ. NH_2CHO добавляли при 130° 1 *г* **II**, а затем за 1 час р-р 0,3 моля метиламилкетона в 35 *мл* 85%-ной HCOOH, кипятили 4 часа (120—140°) с отгонкой воды, после гидролиза кипячением с HCl (к-та), экстрагирования и перегонки выделяли 2-аминогептан, выход 60%, т. кип. 140—142°/752 *мм* и ди-(гептил-2)-амин, выход 18,5%, т. кип. 110—111°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,4421, d_4^{20} 0,8073. Аналогично получены (приведены исходный кетон, т-ра р-ции в °С, время р-ции в час., катализатор, полученные в-ва, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}); метилгексилкетон, 130—160, 3,5. **I**, 2-аминооктан, 65, 165—167/758, —, — и ди-(октил-2)-амин, 8, 140—141/7, 1,4432, 0,8058; циклопентанон, 120, 4, **II**, дициклопентиламин, 45, 118—120/16, —, —, и

формилциклопентиламин, 10, 127—130/10, —, —; циклопентанон (обработка форманилидом)· 120, 4, **II**, циклопентиланилин, 80 (при применении **I** р-ция прошла за 2 часа, выход 79%), 139/14, 1,5670, 1,0202; **III** (т. кип. 98—101°/29 *мм*, $n^{20}D$ 1,4945, d_4^{20} 0,9682), 140—150, 2, **I**, **IV**, 80, 149—152/750, —, — (при бензоилировании **IV** по Шоттен — Бауману с последующей дробной кристаллизацией выделили *цис*-изомер 1-бензамидо-3-метилциклогексана, т. пл. 126°, и *транс*-, т. пл. 97°); 3-метилциклогексанон, 150, 4, —, **IV**, 78, 151—154/758, —, —, (*транс*-1-ацетамидо-3-метилциклогексан, выход 39%, т. пл. 74,2—74,6°; *цис*-, выход 28%, т. пл. 63—63,8°); циклогексанон (**VII**), кипение, 4 (действовали мочевиной)· **I**, **V**, 22—30 *г* из 58,4 *г* **VII**, 132—137/750, 1,4595—1,4615, 0,8640—0,8670, и **VI**, 23—29 *г*, 136—141/9, 1,4850—1,4865, 0,9205—0,9225; **VII**, 100—130, 1, **I**, циклогексиланилин, 51—54· 139—141/9, 1,5659, —, и N,N-дициклогексиланилин, 36,5, 172—173/4 (182—183°/7 *мм*), 1,5532, 1,0103; бутирофенон (**VIII**), 150—170, 4, **I**, α-фенилбутиламин (**IX**), 75, 115/20, 1,5083, —; **VIII**· 150—170, 5, **II**, **IX**, 71, —, — — (без катализаторов р-ция заканчивается за 9 час. при 170—180°); C_6H_5CHO, 130, 1, **I**, $C_6H_5CH_2NH_2$, 86,5, 183—185/755, —, —.
В. Тынянкина

64370. Исследование в области синтеза и поликонденсации N-алкилпроизводных гексаметилендиамина. I. Синтез N,N′-диалкилпроизводных гексаметилендиамина. II. О синтезе N-моноалкилпроизводных гексаметилендиамина. Клебанский А. Л., Вилесова М. С., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 4, 1066—1072, 1073—1075

I. Восстановительным алкилированием гексаметилендиамина (I) карбонильными соединениями (КС) и H_2 (120—150 *ат*) в присутствии PtO_2 (0,1—0,05%) в спирте (конц-ия I 20—25%· соотношение I : КС = 1 : 2) при 20—25° синтезированы $RNH(CH_2)_6NHR$ (II). К 23,2 *г* I в 50 *мл* спирта при 0° прибавляют 28.8 *г* $CH_3CH_2CH_2CHO$ и 0,2 *г* PtO_2 и гидрируют при 20° и начальном давлении H_2 150 *ат*. Р-ритель отгоняют, остаток растворяют в 200 *мл* эфира и промывают водой, выход II (R = *н*-C_4H_9) 87%, т. кип. 131—133°/3 *мм*, $n^{25}D$ 1,4479, d_4^{25} 0,825. Аналогично получены II (указаны R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{25}D$, d_4^{25}): C_2H_5, 41, 101—105/7, 1,4440, 0,825; *н*-C_3H_7, 58, 102—105/2, 1,4451, 0,831; *изо*-C_3H_7, 95, 110—112/3, 1,4393, 0,816; *изо*-C_4H_9, 85 (т-ра р-ции 120—130°), 112—115/2, 1,4481, 0,818; $C_2H_5(CH_3)CH$, 90, 115—118/2, 1,4475, 0,828; $[(CH_3)_2CHCH_2]_2CH$, 25, 183—184/2, 1,4554, 0,835. Подробно изучено влияние р-рителя, катализатора, т-ры, конц-ии и соотношения реагентов.

II. Восстановительным алкилированием I в воде синтезированы $RNH(CH_2)_6NH_2$, где R = *н*-C_4H_9 (III), $(CH_3)_2CH$ (IV). К 13,45 *г* I в 20 *мл* воды прибавляют 8,3 *г* $CH_3CH_2CH_2CHO$ и 0,2 *г* PtO_2 и гидрируют при 20° и начальном давлении H_2 103 *ат*. Гидрат III промывают 50 *мл* воды и растворяют в 100 *мл* эфира. выход III 65%, т. кип. 101—102°/3 *мм*, $n^{25}D$ 1,4550, d_4^{25} 0,833. IV получают из 12,2 *г* I и 6,1 *г* $(CH_3)_2CO$ в 25 *мл* воды с 0,5 *г* PtO_2. Из водн. р-ра IV экстрагируют эфиром, выход 43%, т. кип. 87—87,5°/2 *мм*, $n^{25}D$ 1,4465, d_4^{25} 0,830. Метод рекомендуется для синтеза N-моноалкилзамещ. I, образующих трудно растворимые в воде гидраты.
М. Шварцберг

64371. О α-галогензамещенных аминах. III. О расщеплении производных диаминометана с помощью галоидоводородов. Бёме, Ленерс, Кейтцер (Über α-halogenierte Amine. III. Über die Spaltung von Diaminomethan-Derivaten mit Halogenwasserstoffen. Böhme Horst, Lehners Walter, Keitzer Günter), Chem. Ber., 1958, 91, № 2, 340—345 (нем.)

Бис-диалкиламинометаны при действии HHal в соответствующем р-рителе расщепляются с образованием α-галоидамина и диалкиламмонийгалогенида. К 75 *мл* $HCON(CH_3)_2$ (**I**), содержащего 13,2 *г* HCl, при —15° прибавляют 18 *г* $(CH_3)_2NCH_2N(CH_3)_2$ (**II**), через 1 час выделяют $(CH_3)_2NCH_2Cl$ (**III**), выход (неочищ.) 73%. 5,6 *г* **III** растворяют в HCN (0°), выделяют хлоргидрат $(CH_3)_2NCH_2CN$ (**IV**), выход ~ 100%, т. пл. 152° (из сп.). Неочищ. **III** [содержащий $(CH_3)_2NH \cdot HCl$] с C_6H_5MgBr (**V**) или C_6H_5Li (**VI**) в эфире дает $(CH_3)_2NCH_2C_6H_5$ (**VII**), выход 42%, т. кип. 58°/10 *мм*. 12 *г* HBr в 40 *мл* **I** с 7,5 *г* **II** при —15° образуют $(CH_3)_2NH_2Br$ (**VIII**), выход (неочищ.) 81%. Из 8 *г* **VIII** получают бромгидрат **IV**, выход ~100%, т. пл. 159° (из сп.)· действием щелочей выделяют **IV**, выход 74%, т. кип. 133°. **VIII** с **V** дает **VII**. К 15 *г* HJ в 100 *мл* **I** при —10° прибавляют 5,5 *г* **II**. Выделяют смесь 80% $(CH_3)_2NCH_2J$ и 20% $(CH_3)_2NH \cdot HJ$, действием **V** получают **VII**. Из 13.2 *г* HCl в 150 *мл* абс. эфира и 26 *г* $(C_2H_5)_2NCH_2N(C_2H_5)_2$ (**IX**) (—15°) получают 95% эквимолярной смеси $(C_2H_5)_2NCH_2Cl$ и $(C_2H_5)_2NH \cdot HCl$; действием на эту смесь **V** или **VI** синтезируют $(C_2H_5)_2NCH_2C_6H_5$ (**X**), т. кип. 80—82°/10 *мм*. Из 28,4 *г* HBr в 160 *мл* **I** и 25 *г* **IX** (—15°) получают 26 *г* смеси 71% $(C_2H_5)_2NCH_2Br$ и 29% $(C_2H_5)_2NH \cdot HBr$; с **V** или **VI** образуется **X**. Смешивают 27 *г* $C_2H_5NHCH_2C_6H_5$ с 8,6 *г* 35% CH_2O (охлаждение), через несколько часов (~ 20°) подщелачивают, извлекают эфиром *бис*-этилбензиламинометан (**XI**), выход 60%, т. кип. 138—142°/0,5 *мм*. К 3,9 *г* HCl в 60 *мл* CH_3CN (**XII**) прибавляют 14,1 *г* **XI**, через 1 час (~ 20°) выделяют 15,5 *г* смеси ~35% $C_6H_5CH_2N(C_2H_5)CH_2NCl$ и ~65% $C_6H_5CH_2N(C_2H_5)NH \cdot HCl$. Из 9,1 *г* $(C_6H_5CH_2)_2NCH_2N(CH_2C_6H_5)_2$ и 1,8 *г* HCl в 75 *мл* **XII** при —15° получают 6,1 *г* смеси 66% $(C_6H_5CH_2)_2NCH_2Cl$ и 34% $(C_6H_5CH_2)_2NH \cdot HCl$, действуя на которую **V**, синтезируют $(C_6H_5CH_2)_3N$. Смешивают 3 *г* HCl в 50 *мл* абс. диоксана и 7,5 *г* (*н*-$C_3H_7)_2NCH_2N$(*н*-$C_3H_7)_2$ (охлаждение), через 4 часа (~ 20°) упаривают, эфиром осаждают 6,5 *г* смеси 47% (*н*-$C_3H_7)_2NCH_2Cl$ и 53% (*н*-$C_3H_7)_2NH \cdot HCl$. Смесь растворяют в HCN, выделяют (*н*-$C_3H_7)_2NCH_2CN$, выход 81%, т. кип. 90°/12 *мм*, пикрат, т. пл. 112° (из CH_3OH). Р-р 9 *г* дипиперидинометана (**XIII**) в 50 *мл* CH_2Cl_2 при —15° насыщают HCl, получают 10 *г* смеси 48% N-хлорметилпиперидина и 52% пиперидинхлоргидрата; с HCN смесь дает пиперидиноацетонитрил (**XIV**), выход 87%, т. кип. 92°/12 *мм*. Из 14,2 *г* HBr в 60 *мл* **I** и 15,9 *г* **XIII** при —15° получают 16 *г* смеси 63% N-бромметилпиперидина и 37% пиперидинбромгидрата; смесь с HCN дает **XIV**, выход 82%. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 17890.
Е. Караулова

64372. О α-галогензамещенных аминах. IV. Аминометилирование соединений кислого характера, содержащих CH-группу, α-галогензамещенными аминами. Бёме, Мундлос, Кейтцер (Über α-halogenierte Amine. IV, Aminomethylierung CH-acider Verbindungen mit α-halogenierten Aminen. Böhme Horst, Mundlos Eberhard, Keitzer Günter), Chem. Ber., 1958, 91, № 3, 656—659 (нем.)

Проведено аминометилирование $RCH(COOC_2H_5)_2$ (**I**), где R — алкил, или арил, $CH_3COCH(CH_3)COOC_2H_5$ (**II**), $CH_3CH(CN)COOC_2H_5$ (**III**) и ряда других соединений кислого характера, содержащих в α-положении к функциональной группе CH-группу, действием на их Na-производные различных галоидметилзамещ. третичных аминов. К 6,0 *г* $(C_2H_5)_2NCH_2Cl$ (**IV**) прибавляют р-р метилнатриймалонового эфира (из 6,8 *г* **I**, R = CH_3) в 50 *мл* сухого CH_3CN (**V**), выход $R'CH_2C(R)(COOC_2H_5)_2$ (**VI**) (R = CH_3 и R′ = $(C_2H_5)_2N$) составляет 70%, т. кип. 127°/12 *мм*. Аналогично получены следующие **VI** (указаны R, R′, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. хлоргидрата в °С): CH_3, $(CH_3)_2N$, 85/1, 136 (из

диоксана + этилацетата); C_2H_5, $(CH_3)_2N$, 98—100/1,5, 134 (из этилацетата); C_2H_5, $CH_2(CH_2)_4N$, 140—142/2,5, 138—141 (из *изо*-C_3H_7OH + эф.); C_6H_5, $(CH_3)_2N$, —, —, пикрат, т. пл. 112° (из бзл. + эф.). Подобным образом, исходя из II, синтезируют $CH_3COC(CH_2R)(CH_3)COOC_2H_5$ (приведены R и т. кип. в °С/*мм*): $(C_2H_5)_2N$, 119—121/12, выход 78%; $CH_2(CH_2)_4N$, 134/12; (C_2H_5)-$(C_6H_5CH_2)N$, 132—136/0,2. К Na-производному III (из 12,7 *г* III и 2,3 *г* Na) прибавляют 9,5 *г* $(CH_3)_2NCH_2Cl$ (VII) в безводн. V, нагревают 2 часа при 50°, после удаления р-рителя выделяют $CH_3C(CH_2R)(CN)COOC_2H_5$ (VIII), R = $(CH_3)_2N$, т. кип. 120—122°/12 *мм*. Аналогично получают VIII (R = $(C_2H_5)_2N$), т. кип. 116—120°/10 *мм*. Нагреванием 9 *г* $NaC(C_6H_5)(CN)COCH_3$ с 7,5 *г* 60%-ного VII в 50 *мл* V (1 час) получают $(CH_3)_2NCH_2C(C_6H_5)(CN)COCH_3$, выход 34%, светло-желтое масло. Р-ция 15 *г* 60%-ного $(CH_3)_2NCH_2Br$ с 18,2 *г* 2-метилиндандион-1,3-натрия в 50 *мл* V (1 час перемешивания при нагревании) приводит к 1,3-дикето-2-метил-2-(диметиламинометила)-гидриндену, выход 53%, т. пл. 84° (из разб. сп.); пикрат, т. пл. 194°; хлоргидрат, т. пл. 138°. Аналогично синтезируют 1,3-дикето-2-метил-2-(пиперидинометил)-гидринден, т. пл. 77° (из разб. сп.); пикрат, т. пл. 163° (разл.; из этилацетата-петр. эф.). Р-ция $NaCH_2NO_2$ из 10 *г* CH_3NO_2 и 3,8 *г* Na в 100 *мл* диоксана) с 3 *г* IV в 50 *мл* V (1 час кипячения) дает $(C_2H_5)_2N(CH_2)_2NO_2$, выход 40%, т. кип. 75°/12 *мм* (разл.). А. Нефедов

64373. **Изучение производных цианамида. 50. Получение монометилцианамида и его реакция с солями аминов. Китаваки, Ямасита, Сугино** (Kitawaki Rokuro, Yamashita Motoji, Sugino Kiichiro), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 5, 567—569 (японск.)

Через р-р 26,5 *г* свежеприготовленного BrCN в 150 *мл* безводн. эфира при т-ре от 0 до ~ —10° проводят медленный ток сухого CH_3NH_2 в течение ~2 час., фильтруют, удаляют эфир при 5°, получают 11,5 *г* монометилцианамида (I). Смесь 2,9 *г* I и 6,2 *г* NH_4NO_3 нагревают при 220° несколько часов, обрабатывают водой, фильтруют, из фильтрата осаждают пикрат монометилгуанидина, выход 22%, т. пл. 199—200° (из воды). В аналогичных условиях (140°, несколько часов) из I и анилина получен пикрат N-метил-N′-фенилгуанидина (II), выход 80%, т. пл. 183°. II с выходом 78% образуется также при аналогичной р-ции фенилцианамида с $CH_3NH_2 \cdot HCl$. Сообщение 49 см. РЖХим, 1958, 40269. Л. Яновская

64374. **Изучение производных цианамида. 51. Синтез N^1,N^3-диметилгуанидина, N^1,N^3,N^3-триметилгуанидина и N^1-метил-N^3-аминогуанидина. 52. Реакция дициандиамида с хлоргидратом метиламина, образование соли *симм*-диметилгуанидина. Китаваки** (Kitawaki Rokuro), Нихон кагаку дзасси, J. Shem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 10, 1435—1442 (японск.)

51. Сплавляют 2,85 *г* метилцианамида (I) с 5,06 *г* $CH_3NH_2 \cdot HCl$ при 100—220° и продукт р-ции обрабатывают 50 *мл* водн. р-ра пикрата аммония (II). Получают пикрат *симм*-диметилгуанидина, выход 64%. Из 2,78 *г* I при сплавлении с 4,9 *г* $(CH_3)_2NH \cdot HCl$ после обработки II получают пикрат N^1,N^3,N^3-триметилгуанидина (III — основание), выход 13%, т. пл. 151—152°; йодгидрат III, т. пл. 201—202° (из сп.). Нагревают 2,8 *г* I с 5,7 *г* $NH_2NH_2 \cdot HNO_3$ при 55—120° и после обработки р-ром II получают пикрат N^1—метил-N^3-аминогуанидина, выход 57%, т. пл. 162—163° (из воды).

52. Нагревают 21 *г* дициандиамида и 33,8 *г* $CH_3NH_2 \cdot HCl$ 2 часа при 190°, приливают к расплаву 1 *л* воды и, постепенно добавляя II, выделяют пикраты метилгуанидина (IV), выход 93,5 *г*, гуанидина (V), выход 18 *г*, и *симм*-диметилгуанидина (VI), выход 4,5 *г*. При нагревании 7,6 *г* хлоргидрата метилбигуанидина с 3,4 *г* $CH_3NH_2 \cdot HCl$ (190°, 1 час) после аналогичной обработки получают 15,6 *г* IV, 5,3 *г* V и 0,7 *г* VI. Н. Швецов

64375. **Нитрование аминов азотным ангидридом. Эммонс, Пагано, Стивенс** (Nitration of amines with dinitrogen pentoxide. Emmons William D., Pagano Angelo S., Stevens Travis E.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 2, 311—313 (англ.)

Взаимодействием вторичных аминов с N_2O_5 в CCl_4 при т-ре —25° с хорошим выходом синтезированы нитрамины по схеме: $2R_2NH + N_2O_5 \rightarrow R_2NNO_2 + R_2NH_2^+NO_3^-$ (I). Первичные амины ведут себя иначе: из *н*-октиламина (II) образуется в основном *н*-октилнитрат (выход 37%, т. кип. 96—106°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,4284) и лишь следы *н*-октилнитрамина (III). Возможно, что N_2O_5 разрушает в этих условиях III, так как к-та катализирует разложение первичных нитраминов. При действии N_2O_5 на III в CCl_4 при т-ре —25° в присутствии и в отсутствие избытка II возвращено 55% III. N_2O_5 с третичными аминами образует нерастворимые комплексы $R_3NNO_2^+NO_3^-$, являющиеся хорошими нитрующими реагентами. N_2O_5 получали из трифторуксусного ангидрида и конц. HNO_3, кристаллизовали из CCl_4-CH_2Cl_2 при т-ре —50° и сушили в атмосфере N_2. Р-р 0,069 моля N_2O_5 в 200 *мл* CCl_4 добавляли за 15 мин. к 0,2 моля (*изо*-$C_3H_7)_2NH$ в 150 *мл* CCl_4, охлажденному до т-ры —30°, и поддерживали т-ру от —30 до —20°, затем нагревали до 0°. органич. слой промывали 10%-ной HCl и водой, упариванием в вакууме выделяли I (R = *изо*-C_3H_7), выход 91%, т. пл. 105—106° (из водн. сп.). Аналогично получали I (приведены R_2, выход в %, т. пл. в °С или т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$): R_2N = пиперидин, 64, 120/20, 1,4960; ди-*н*-C_3H_7, 84, 106—108/9, 1,4540; *изо*-$C_4H_9)_2$ 97, 80—82, —; R_2N = морфолин, 91, 50—52, —; $(C_2H_5)_2$, 81, 38/0,05, 1,4523; R_2N = пирролидин, 91, 58—59, —. N_2O_5 не реагирует со смесью $(C_2H_5)_3N$ и (*изо*-$C_3H_7)_2NH$. В. Тынянкина

64376. **Гексаметилен-*бис*-триметиламмониевые соли (гексоний и гексоний Б). Торф С. Ф., Хромов-Борисов Н. В.**, Мед. пром-сть СССР, 1958, № 2, 18—21

Синтезированы фармакологически активные соли: гексоний $J^-[(CH_3)_3N^+(CH_2)_6N^+(CH_3)_3]J^-$ (I) и гексоний Б $C_6H_5SO_3^-[(CH_3)_3N^+(CH_2)_6N^+(CH_3)_3]SO_3^-C_6H_5$ (II). Взаимодействием $NH_2(CH_2)_6NH_2$ (III), CH_2O и HCOOH получен $(CH_3)_2N(CH_2)_6N(CH_3)_2$ (IV), который с CH_3J в водн. среде дает I, а при действии $C_6H_5SO_3CH_3$ (V) дает II. II менее токсичен, чем I. К 300 *г* III при охлаждении прибавляют за 1,5 часа 1170 *г* 85%-ной HCOOH, нагревают до 70° и добавляют за 1,5—2 часа 1050 *г* 35—40%-ного CH_2O, нагревают 18 час. (100°), упаривают при 130—80 *мм*, к остатку за 30 мин. при охлаждении добавляют 420 *г* NaOH в 730 *мл* воды, отделяют нижний слой, а к верхнему добавляют 20 *г* NaOH, через 10—12 час. органич. слой перегоняют в вакууме, выделяют IV, выход 65,3%, т. кип. 114—109°/46—40 *мм*, 103—101°/23—21 *мм*, 205—212°/760 *мм*. Смесь 165 *г* 95%-ного IV, 165 *мл* дистил. воды нагревают до 38° и при перемешивании за 30—40 мин. добавляют 262—272 *г* CH_3J при 50—60°, после окончания р-ции добавляют 2—3 *мл* CH_3J, нагревают 15 мин. (80—90°), смесь выливают в 880 *г* ацетона, через 12 час. отфильтровывают I, выход 80,2%, т. пл. 263—272° (разл.; не испр.). К 20 *г* 97%-ного IV в 100 *мл* спирта при перемешивании за 30 мин. прибавляют 40 *г* V, нагревают до 70°, через 3 часа (0°) отфильтровы-

вают II, выход 93,4%, т. пл. 195—197° (не испр.). II можно получить аналогично I в водн. среде.

В. Тынянкина

64377. Расщепление разветвленных оптически активных третичных оснований. Лукеш, Лангталер (Štěpení rozvětvených opricky aktivních terciárních zásad. Lukeš Rudolf, Langthaler Jiří), Chem. listy, 1957, 51, № 10, 1869—1874 (чешск.)

При термич. расщеплении гидроокиси (—)-триметил-2,3-диметиламил-2-аммония образуется смесь (+)-2,3-диметилпентена-1 и (+)-2,3-диметилпентена-2 в отношении 4 : 1, что установлено по оптич. активности 2,3-диметилпентана (I), полученного гидрированием смеси алкенов. Дегидратация (—)-2,3-диметилпентанола-2 (II) нагреванием с $(COOH)_2$ дает такую же смесь в отношении 1 : 3. (—)-3-метил-4-этил-4-диметиламиногексан (III) расщепляется уже при действии CH_3J, образуя (+)-3-этил-4-метилгексен-2 и (+)-3-этил-4-метилгексен-3 в отношении 1 : 1. Отношение компонентов определено также по активности гидрированной смеси. (+)-Метилэтилуксусная к-та (**IV**), т. кип. 173—176°, d_4^{20} 0,938, $[\alpha]^{20}D$ +19,76, получена окислением (—)-2-метилбутанола (р-ром $KMnO_4$), ее переводят ($SOCl_2$) в хлорангидрид, выход 73%, т. кип. 114—115°, d_4^{20} 0,996, $[\alpha]^{20}D$ +13,78°. Последний с водн. р-ром $(CH_3)_2NH$ при охлаждении дает диметиламид **IV**, выход 75%, т. кип. 85—87°/23 *мм*, $n^{20}D$ 1,4421, d_4^{20} 0,9014, $[\alpha]^{20}D$ +29,13°. Аналогично получен рацемич. диметиламид, т. кип. 76—77°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4418. Дальнейшие р-ции проведены как с оптически активными соединениями, так и с рацематами. Действием C_2H_5MgBr на диметиламид IV в C_6H_6 (6 час. кипячения) получают **III**, выход 53%, т. кип. 83—84°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4547, d_4^{20} 0,8607, $[\alpha]^{20}D$ —7,80° наряду с 3-метилгексаноном-4; рацемич. основание, т. кип. 86—88°/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,4543; пикрат, оптически активный, т. пл. 148° (из воды), рацемический, т. пл. 148°. При стоянии III с CH_3J 7 недель образуется эквимолярная смесь $(CH_3)_4NJ$ и **III** · HJ; перегонкой фильтрата выделяют смесь 3-этил-4-метилгексенов, т. кип. 131—134°, $[\alpha]^{20}D$ +10,21°. Гидрированием оптически активной смеси олефинов в лед. CH_3COOH над Pt получают (+)-3-метил-4-этилгексан, т. кип. 134°, $n^{20}D$ 1,4132, d_4^{20} 0,7380, $[\alpha]^{20}D$ +6,5°. Аналогично III из CH_3MgBr и **IV** получают (—)-2,3-диметил-2-диметиламинопентан (**V**), т. кип. 160—162°, $n^{20}D$ 1,4360, d_4^{20} 0,8399, $[\alpha]^{20}D$ —11,48°; рацемич. основание, т. кип. 161—162°, $n^{20}D$ 1,4359, пикрат, оптически активный, т. пл. 184°; рацемический, т. пл. 182—183° (из воды). При действии на **V** CH_3J (1 неделя) образуется йодметилат (+)-2,3-диметил-2-диметиламинопентана, т. разл.> 200°. Последний при обработке Ag_2O в воде и перегонке фильтрата дает смесь 2,3-диметилпентенов, т. кип. 84—92°, $[\alpha]^{20}D$ +8,14°. Гидрирование смеси дает (+)-I, т. кип. 88°, $n^{20}D$ 1,3916, d_4^{20} 0,700, $[\alpha]^{20}D$ +7,60. Из метилового эфира (+)-метилэтилуксусной к-ты (т. кип. 109—112°, d_4^{20} 0,884, $[\alpha]^{20}D$ +22,55°) и CH_3MgBr получают **II**, выход 58%, т. кип. 137—139°, $n^{20}D$ 1,4251, d_4^{20} 0,8360, $[\alpha]^{20}D$ —26,63°.

Jan Kovař

64378. Синтез и свойства N-ацетокситриметиламмонийбромида. Гейгер (Synthesis and properties of N-acetoxytrimethylammonium bromide. Geiger Walton B.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 2, 298—299 (англ.)

N-ацетокситриметиламмонийбромид (I) — первый член гомологич. ряда парасимпатомиметич. в-в, включающего ацетилнорхолин, ацетилхолин и ацетилгомохолин. Эти в-ва можно рассматривать как ацетильные производные триметиламин-N-окиси (II) или четвертичной гидроксиламмониевой соли. I получали р-цией: $(CH_3COO)_2 + (CH_3)_3N \rightarrow (CH_3)_3N{+}OCOCH_3 + CH_3COO^-$, а также взаимодействием $(CH_3)_3N$ с $Pb(OCOCH_3)_4$, ацетилированием II, метилированием O-ацетил-N-диметилгидроксиламина CH_3J. Наличие $(CH_3)_3N$-группы доказано щел. гидролизом. К р-ру 0,25 моля $(CH_3COO)_2$ в диметилфталате добавляли 2 часа при —5° (недостаточное охлаждение ведет к взрыву) 0,125 моля $(CH_3)_3N$ в 25 *мл* безводн. эфира. Массу выдерживали 48 час. при —5°, добавляли 100 *мл* воды и 60 *мл* эфира, доводили pH водн. слоя с 4,6 до 3,6 добавлением 12 *мл* конц. HBr и экстрагировали эфиром при pH 3,6. Водн. р-р упаривали в вакууме, остаток кипятили с безводн. $CHCl_3$, через 12 час. (—5°) из хлороформного экстракта отфильтровывали 3,5 *г* **I**, т. пл. 148° (разл.); хлорплатинат, т. пл. 242°, хлораурат, т. пл. 145°, рейнекат, т. пл. 159° (все т-ры плавления исправлены). 0,1 *г* I кипятили с 5 *мл*, 0,1 *M* HBr 1 час, упаривали в вакууме, выделяли $(CH_3)_3N \cdot HBr$, т. пл. 245° (из сп. и эф.). Обработка I щелочью дает тот же продукт.

В. Тынянкина

64379. Синтез соединений типа $(R_3N{-}NH_2)X$. Мёйвсен, Гёзл (Darstellung von Verbindungen des Typs $[R_3N{-}NH_2]X$. Meuwsen A., Gösl R.), Angew. Chem., 1957, 69, № 23, 754—755 (нем.)

При взаимодействии R_3N с H_2NOSO_3H в щел. среде образуются основания $R_3N{=}NH$, которые выделяют в виде солей. Из $(CH_3)_3N$ получают $[(H_3C)_3NNH_2]J$, выход ~ 85%, т. пл. 238°; из пиридина получают $[C_5H_5NNH_2]J$, т. пл. 162°; пикрат, т. пл. 154°, из хинолина образуется $[C_9H_7NNH_2]J$, т. пл. 188°

Е. Караулова

64380. Реакция аминоспиртов с сероуглеродом. Мак-Кей, Скульский, Гармез (Reaction of amino alcohols with carbon disulphide. McKay A. F., Skulski M., Garmaise D. L.), Canad. J. Chem., 1958, 36, № 1, 147—150 (англ.)

Конденсацией $H_2N(CH_2)_nOH$ (I), имеющих $n \geqslant 5$, с CS_2 синтезированы с хорошим выходом 1,3-ди-(ω-оксиалкил)-тиомочевины (II), которые при окислении дают соответствующие 1,3-ди-(ω-оксиалкил)-мочевины (III). 6,52 моля Na добавляли к кипящему р-ру 0,26 моля капролактама в 1,5 *л* абс. спирта, через 1,5 часа реакционную смесь перегоняли с водяным паром, а затем с 500 *мл* CH_3OH пропускали через колонку со смолой IRA-400, затем упаривали, выделяли I ($n = 6$), выход 42,1%, т. кип. 137—139°/20 *мм*, т. пл. 57—58°. 0,001 моля I ($n = 6$) обработали 0,001 моля α-нафтилизоцианата в 10 *мл* безводн. C_6H_6, после кипячения 1 час выделяли 1-α-нафтил-3-(6-оксигексил)-мочевину, выход 71,8%, т. пл. 140—141° (из ацетона). I ($n = 5$) получен с выходом 45,5%, т. кип. 119—120°/17 *мм*, т. пл. 26—28°, $n^{16}D$ 1,4608. Оксим циклогептанона (т. кип. 129—130°/23 *мм*) превращали в энантолактам (IV), выход 82%, т. кип. 148—150°/10 *мм*. Из 0,6 моля IV методом, примененным для получения I ($n = 6$), синтезировали HCl · I ($n = 7$); пропусканием водн. р-ра последнего на колонке выделяли I ($n = 7$) выход 29,9%, т. пл. 48—50°. 5,1 ммоля I ($n = 7$) в 10 *мл* безводн. C_6H_6 при обработке 5,1 ммоля фенилизоцианата дает 1-фенил-3-(7-оксигептил)-мочевину, выход 97%, т. пл. 87—88° (из ацетона. К р-ру 0,075 моля метилового эфира 11-аминоундекановой к-ты (т. пл. 70—85°, хлоргидрат, т. пл. 158—161°, получен из 11-бромундекановой к-ты) в 500 *мл* безводн. спирта добавляли 1,2 моля Na, кипятили, после охлаждения разбавляли реакционную массу 250 *мл* воды, упаривали в вакууме, остаток извлекали $CHCl_3$, выделяли I ($n = 11$), выход 28,3%, т. пл. 71—73° (из водн. CH_3OH); 1-α-нафтил-3-(11-оксиундецил)-мочевина, выход 80,2%, т. пл. 131° (из ацетона-бзл.). 0,05 моля I в 25 *мл* безводн. спирта прибавляли по каплям за 20 мин. к р-ру 0,025 моля CS_2 при 5°, через несколько часов (~20°) реакционную смесь кипятили 9—15 час., выделяли II, кристаллизовали из этилацетата. К 0,01 моля II в 34 *мл* спирт. р-ра NaOH, содержащего

0,8 *г* NaOH, добавляли по каплям 0,03 моля H_2O_2 при 25—28°, через 4 часа (~ 20°) разбавляли 250 *мл* воды, выделяли III, кристаллизовали из абс. спирта. Так получены $HO(CH_2)_nNHC(=X)NH(CH_2)_nOH$ (приведены X, *n*, выход в %, т. пл. в °С): О, 5, 73,2, 106,5—108,5; S, 6, 81,5, 79,5—80,5; О, 6, 68,9, 117—118; S, 7, 69, 82,5—83; О, 7, 60,9, 122,5; S, 11, 69,3, 97—98,5; О, 11, 88,3, 134,5—136. Все т-ры пл. не исправлены. В. Тынянкина

64381. **Получение гуанидина из тиоцианата аммония, сернистого ангидрида и аммиака под давлением.** **Буавен, Трамбле** (Preparation of guanidine from ammonium thiocyanate, sulphur dioxide, and ammonia under pressure. Boivin Jean L., Tremblay Meude), Canad. J. Chem., 1957, **35**, № 11, 1260—1266 (англ.)

Нагреванием смеси NH_4SCN (**I**), SO_2 и NH_3 под давлением (3,6—14,5 *ати*) получают гуанидинсульфамат (II) с почти колич. выходом. При мол. соотношениях $I:SO_2:NH_3 = 1:3:7$ получают ~ 1 моля **II**, 0,5 моля $(NH_4)_2SO_4$ и более 2 *г-атомов* элементарной S. Р-цию можно проводить в проточной системе. Приведены таблицы зависимости выхода **II** от т-ры, давления, времени р-ции и соотношения компонентов. Кипячением II с разб. HNO_3 получен нитрат гуанидина (III). При нагревании 0,3 моля SO_2, 0,1 моля $OC(NH_2)_2$ и 0,9 моля NH_3 (1 час, 250°, 14,5 *ати*) и разбавлении водой получают 90% гуанидина, 7,5 *г* S и 0,0421 моля $(NH_4)_2SO_4$. Также из смеси 0,1 моля **I**, 0,3 моля SO_2 и 0,9 моля NH_3 жидким NH_3 извлекают **II**, т. пл. 125—126° (из сп.). Остаток после удаления S из продукта такого же синтеза кипятят 1 час с 10 *мл* 70%-ной HNO_3, упаривают до 50 *мл*, при 0° выделяют 82% **III**, т. пл. 204—206° (из воды). Нитрованием **III** в 30 *г* 98%-ной H_2SO_4 получают 72% нитрогуанидина. И. Котляревский

64382. **Органические дисульфиды и родственные соединения. I. Окисление тиолов до дисульфидов тетраацетатом свинца.** **Филд, Лосон** (Organic disulfides and related substances. I. Oxidation of thiols to disulfides with lead tetraacetate. Field Lamar, Lawson John E.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 4, 838—841 (англ.)

Окислением RSH с помощью $Pb(OOCCH_3)_4$ (**I**) синтезированы RSSR. 1 моль **I** окисляет 2 моля RSH. I обладает высокой окислительной способностью, которая сочетается с высокой специфичностью. При окислении **I** отсутствуют побочные р-ции, C_6H_6 и CH_3COOH создают гомогенную систему для RSH и окислителя, что используется при получении RSSR, растворимых в воде. Окисление идет по схеме $RSH + Pb(OCOCH_3)_4 \rightarrow RS + Pb(OCOCH_3)_3 + OCOCH_3^- \xrightarrow{H^+} RSS + HR + Pb(OCOCH_3)_3^- \rightarrow RSSR + Pb(OCOCH_3)_2 + H^+ + OCOCH_3^-$. Обсуждается механизм р-ции. $HOCH_2CH(OH)CH_2SH$ (**II**) окисляется **I** с образованием промежуточного продукта $[HOCH_2CH(OH)CH_2S]_2$, который расщепляется до альдегида $(OCHCH_2S)_2$, выделенного в виде полимера. В противоположность II $HOCH_2CH_2SH$ (**III**) не расщепляется при окислении. К смеси 30 ммолей C_6H_5SH в 10 *мл* безводн. C_6H_6 добавляли 18,6 ммоля I в 300 *мл* C_6H_6 за 45 мин. при размешивании, через 30 мин. упаривали при 25°, эфиром извлекали $(C_6H_5S)_2$, выход 88%, т. пл. 59—61° (из CH_3OH). Аналогично окисляли RSH [приведены R, время добавления RSH, т-ра р-ции в °С, выход RSSR в %, т. кип. в °С/*мм* или т. пл. в °С (р-ритель), $n^{25}D$]: 1-C_5H_{11}, 54 мин., 45, 83, 82—89/0,7—1,1, 1,4858—1,4872; 2-C_3H_7, 2 часа, < 40 (выдержка 2 часа, 25°), 71, 79—80/30, 1,48831 (при проведении р-ции 1,25 часа, выход 49%); 2-CH_3-2-C_3H_7, 3 часа (5 час. выдержка), —, 34, 85—94/20, 1,4872—1,4918 (при проведении р-ции 39 мин. выход 16%); α-$C_6H_4CH_3$, 2 часа, 6 (выдержка 2 часа), 60, 70—71 (из CH_3OH), —; 2-$COOHC_6H_4$, 2 часа, 49—53 (выдержка 2 часа, 50°), 95, 293,5—295 (т-ра плавления неисправлена); 2-$NH_2C_6H_4$, 52 мин., —, 21, 91,5—92,5 (из CCl_4), —; (при проведении р-ции 4,6 часа, 3—5°, выход 16%); 2-бензтиазолил, 3 часа, 72—75,— (выдержка 8 час., 72—75°), 81, 182,5—183,5, —; CH_3CO, 3 часа, 28—30 (выдержка 4 часа, 25°) 45, 60—61/1, т. пл. 19,5—20,5° (не исправлена), 1,5384. К 0,1 моля **I** добавляли 0,2 моля C_6H_5SH и 0,1 моля пинакона в 500 *мл* безводн. C_6H_6 (1 час, 25—30°), смесь промывали водой, р-ром щелочи, выделяли $(C_6H_5S)_2$, выход 86%. К 0,256 моля **I** прибавляли 0,51 моля **III** в 1,5 *л* C_6H_6 за 1,8 часа при 25—30°, через 2 часа отделяли смолу, обрабатывали ацетонитрилом, выделяли *бис*-(2-оксиэтил)-дисульфид (**IV**), $n^{25}D$ 1,5579—1,5615; ди-*n*-нитробензоат, т. пл. 105,5—107° (из водн. ацетона); *бис-n*-нитробензоат **III**, т. пл. 146,5—147,5. Приведены данные ИК-спектра **IV**. В. Тынянкина

64383. **Синтетические спазмолитические средства. XVII. Некоторые новые эфиры и амиды, содержащие сульфониевую группу.** **Протива, Михайлишин, Новак, Боровичка, Йилек, Адлерова, Гах** (Synthetická spasmolytika. XVII. Několik nových esterů a amidů se sulfoniovou funkcí. Protiva M., Mychajlyszyn V., Novák L., Borovička M., Jílek J. O., Adlerová E., Hach V.), Českosl. farmac., 1957, **6**, № 8, 425—431 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Для испытания спазмолитич. активности получены сульфониевые соли сульфидов CH_3SCH_2COR (**I**), $CH_3SCH_2CH_2COR$ (**II**), $CH_3CH(SCH_3)COR$ (**III**), где **а** $R = OC_2H_5$, **б** OH, **в** Cl, **г** $OCH(C_6H_5)_2$. При испытании in vivo эффективными оказались йодметилаты **IIг**, **II**, $R = (C_6H_5)_2N$, (**IIд**), **II**, $R = C_6H_5CH_2NC_6H_5$, (**IIе**), а также йодид $[C_6H_5CH_2COOCH_2CH_2S(CH_3)_2]J$ (**IV**). **Iа**, **IIIа**, **Iг** и **IIIг** разлагаются при действии CH_3J и не дают йодметилатов. К кипящему р-ру CH_3SNa (**V**) [из 175 *г* сульфата $H_2NC(=NH)SNa$] в 0,5 *л* этанола прибавляют 122 *г* $ClCH_2COOC_2H_5$, кипятят 2 часа, упаривают в вакууме, добавляют воду и извлекают эфиром **Iа**, выход 65%, т. кип. 57—62°/10 *мм*. Так же получены **IIIа**, выход 56%, и **IIа**, 70%, йодметилат, т. пл. 123°. 86 *г* **Iа** и 200 *мл* 20%-ного NaOH кипятят 1 час, добавляют 120 *мл* конц. HCl и извлекают эфиром 72% **Iб**, т. кип. 108—112°/8 *мм*. Так же получены **IIIб** 80%, т. кип 105—108°/8 *мм*, **IIб**, 70%, т. кип. 120—124/8 *мм*. К 10,6 *г* **Iб** добавляют 20 *мл* $SOCl_2$, кипятят 1 час, отгоняют **Iв**, 80%, т. кип. 57—60°/15 *мм*. Аналогично получены **IIIв**, 65%, т. кип. 95—100°/100 *мм*, **IIв**, 58%, т. кип. 77—82°/8 *мм*. К 8 *г* $(C_6H_5)_2CHOH$ в 35 *мл* C_6H_6 и 30 *мл* пиридина прибавляют при 0° за 15 мин. 7 *г* **Iв** в 35 *мл* C_6H_6, из р-ра выделяют 7 *г* **Iг**, т. кип. 153—155°/0,4 *мм*. **IIIг**, т. кип. 147—149°/0,2 *мм*; **IIг**, т. кип. 169—172°/0,7 *мм*, т. пл. 38°, йодметилат, т. пл. 107°. Из 27,2 *г* $C_6H_5CH_2COOH$ и *изо*-C_3H_7MgCl по известной методике (РЖХим, 1957, 26740) получено 19 *г* 1-оксициклогексилфенилуксусной к-ты (**VI**), т. пл. 132—133°, и 2,5 *г* *мезо*-α,β-дифенилянтарной к-ты, т. пл. 224—225°. При попытке конденсировать Na-соль **VI** с $ClCH_2CH_2SCH_3$ (**VII**) и обработке смеси CH_3J выделен только **IV**. $C_6H_5CH_2COONa$ (из 6,8 *г* к-ты) и 6 *г* **VII** кипятят 4 часа в 60 *мл* абс. спирта, фильтрат перегоняют, обработкой фракции 150—152°/15 *мм* (4 *г*) CH_3J получают **IV**, т. пл. 98,5—99,5°. 3,25 *г* (*цикло*-C_6H_{11})$CH(C_6H_5)COOCH_2CH_2Br$ и 1,05 *г* абс. пиридина нагревают 3 часа 100—120°, полученный [(*цикло*-C_6H_{11})-$CH(C_6H_5)COOCH_2CH_2NC_5H_5$]Br растирают с эфиром, т. пл. 103—105°, очень гигроскопичен, в водн. р-ре дает с $NaClO_4$ [(*цикло*-C_6H_{11})$CH(C_6H_5)COOCH_2CH_2NC_5H_5$]$ClO_4$, т. пл. 122—123°. 16,9 *г* $C_6H_5NHCOCH_2Cl$ кипятят с 11 *г* **V** в 100 *мл* ацетона 15 час., упаривают в вакууме, добавляют воду и извлекают C_6H_6. 52% **I**, $R = C_6H_5NH$, т. пл. 79°, при обработке CH_3J дает аддукт йодметилата

I, R = C_6H_5NH и $(CH_3)_3SJ$, т. пл. 130—131°. 4 *г* 3-хлорфенотиазина кипятят с 3,1 *г* $ClCH_2CH_2COCl$ в 50 *мл* C_6H_6 4 часа, упаривают в вакууме, получают 5,5 *г* N-(β-хлорпропионил)-3-хлорфенотиазина, т. пл. 112—113°. Смесь 3,15 *г* $C_6H_5N(C_2H_5)COCH_2CH_2Cl$, 1,5 *г* **V** и 50 *мл* ацетона кипятят 10 час., разбавляют водой и извлекают эфиром II, R = $C_6H_5NC_2H_5$ (IIж). Из неочищ. IIж и CH_3J в ацетоне получают йодметилат IIж, т. пл. 98°. Из 13 *г* $(C_6H_5)_2NCOCH_2CH_2Cl$ и 4,2 *г* **V** в ацетоне (кипячение 10 час.) получено 78% IIд, т. кип. 168—175°/0,6 *мм*, т. пл. 63—64°, йодметилат, т. пл. 111—112,5°. Аналогично из $C_6H_5CH_2N(C_6H_5)CO$-CH_2CH_2Cl получен IIе, т. кип. 190°/1,6 *мм*, т. пл. 59—60°, йодметилат, т. пл. 107—108°. Так же из N-(β-хлорпропионил)-фенотиазина получен II, R = N-фенотиазид, выход 61%, т. кип. 230—235°/1 *мм*, т. пл. 78°, йодметилат, т. пл. 131—132°. Сообщение XVI см. РЖХим, 1958, 57441. Г. Кондратьева

64384. Изомеризация 1,1,2-триметилциклопропана в присутствии палладированного и платинированного угля. Лукина М. Ю., Зотова С. В., Казанский Б. А., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1958, № 3, 300—304

Установлено, что 1,1,2-триметилциклопропан (I) над Pt/C и Pd/C при 220° и объемной скорости пропускания 0,2 час.$^{-1}$ примерно на 60% изомеризуется в смесь олефинов; в тех же условиях, но без катализатора, I остается неизменным. Найдено, что при изомеризации направление разрыва связей цикла иное, чем при гидрогенолизе: разрываются связи, прилегающие к четвертичному углеродному атому и, главным образом (~на 80%), связь между наиболее и наименее гидрогенизованными атомами цикла. Из продуктов р-ции после гидрирования и фракционирования на колонке в 100 теоретич. тарелок выделены 2,3-диметилбутан и 2-метилпентан. Л. Хейфиц

64385. Химия перхлорциклопентенов и циклопентадиенов. Унгнаде, Мак-Би (The chemistry of perchlorocyclopentenes and cylopentadienes. Ungnade H. E., McBee E. T.), Chem. Revs, 1958, 58, № 2, 249—320 (англ.)

Обзор. Библ. 264 назв.

64386. Вещества с комплексообразующей способностью. II. Транс-1,2-диаминоциклопентан-N,N,N′,N′-тетрауксусная кислота и транс-1,2-диаминоциклобутан-N,N,N′,N′-тетрауксусная кислота. Яшунский В. Г., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 4, 1056—1059

С целью изучения влияния строения комплексонов на комплексообразующую способность (КС) синтезированы *транс*-1,2-диаминоциклопентан-N,N,N′,N′-тетрауксусная к-та (I) и *транс*-1,2-диаминоциклобутан-N,N,N′,N′-тетрауксусная к-та (II). I в виде гидрата получена конденсацией дихлоргидрата *транс*-1,2-диаминоциклопентана (III) с $ClCH_2COOH$ в присутствии 7 н. р-ра NaOH, выход 56%; не теряет молекулы воды даже при 100° в вакууме. III синтезирован из этилового эфира циклопентанонкарбоновой к-ты путем нитрозирования, оксимирования и восстановления образующегося диоксима с помощью Na в спирте. II получена аналогично I из дихлоргидрата *транс*-1,2-диаминоциклобутана (IV), выход 2,83 *г* (из 3 *г* **IV**). **IV** с выходом 67% получен по р-ции Курциуса из дигидразида *транс*-циклобутандикарбоновой-1,2 к-ты (**V**-к-та), т. пл. 221—222° (из 50%-ного сп.), который приготовлен из диэтилового эфира **V**. Потенциометрич. титрование (ПТ) I и II в отсутствие и в присутствии Ca^{2+} показало, что I и II близки по свойствам к *транс*-1,2-диаминоциклогексан-N,N,N′,N′-тетрауксусной к-те и также дают прочные внутрикомплексные соединения. По данным ПТ рассчитаны кажущиеся константы диссоциации (КД) I (2,4; 3,3; 7,56; 10,8) и II (2,7; 2,8; 5,8; 9,75) и константы устойчивости (КУ) Са-комплексов I (12,2) и II (8,0) [в скобках приведены обратные логарифмы КД (pK_1, pK_2, pK_3, pK_4) и логарифмы КУ]. Предполагается, что пространственное сближение аминогрупп и затруднение свободного вращения их относительно $C_1 - C_2$-связи способствует увеличению КС. Поскольку в II NH_2-группы более удалены, чем в I, КС II меньше, чем у I. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 46667. Л. Хейфиц

64387. Контактно-каталитическая дегидроциклизация пентадиена-1,3. Шуйкин Н. И., Нарышкина Т. И., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1958, № 3, 316—323

Исследована дегидроциклизация пиперилена (I) при 500—650° в присутствии различных катализаторов при пониженном и обычном давлениях. Наибольшие выходы циклопентадиена (II) (18,6—18,4%) получены над алюмохромокалиевым катализатором (III) (84% Al_2O_3: 14% Cr_2O_3; 2% K_2O) и 5%-ным Pt/C (при повторном использовании непрореагировавшего I выход II может достигать 40%). Полученные результаты подтверждают предположение о каталитич. характере дегидроциклизации I. Установлено, что высокая крекирующая способность III обусловлена, главным образом, наличием в нем Al_2O_3. Оптимальной т-рой дегидроциклизации I является 600°. Изменение скорости пропускания I от 0,3 до 1,5 час$^{-1}$ не влияет существенно на выход II, а увеличение скорости сверх 1,5 час$^{-1}$ ведет к значительному снижению его выхода. При атмосферном давлении образуется меньше II, чем при 20 *мм*. Разбавление азотом не увеличивает выход II. Над III при 20 *мм* образуется 18,6% II, ~1,5% изопрена (IV), ~1,5% пентена-2 (V), ~1% 2-метилбутена-1 (VI), ~ 1% пентадиена-1,4 (VII), ~1% пентена-1 (VIII), 17% «кокса» и 11% газов; 45,4% I возвращается неизмененным. Над III при атмосферном давлении образуется 10% II, ~ 1,5% смеси гексена-2, гексена-3 и 3-метилпентадиена-1,3, ~1,5% IV, ~2% VIII, ~1% V, ~ 1% VI, ~1% VII, 16% C_6H_6, 9% толуола, 3,6% нафталина, 2,4% смеси *м*- и *п*-ксилолов и этилбензола, 21% «кокса», 10% H_2, 1,8% CH_4, 2% C_2H_6, 1,4% C_2H_4, 1% C_3H_8, 1,4% C_3H_6, 0,6% C_4H_{10} и 1,8% бутадиена-1,3; 10% I возвращается неизмененным. Ароматич. углеводороды образуются, по-видимому, в результате дегидрирования и дезалкилирования димера I, легко получающегося при повышенных т-рах. При уменьшенном давлении образование димера и продуктов его превращений почти полностью предотвращается. Содержание II в катализаторах определялось по описанной методике (Афанасьев Б. Н., Заводск. лаборатория, 1948, 1492), затем катализаты подвергались четкому фракционированию, а отдельные фракции — оптич. и хим. исследованиям. Подробный анализ газов производился хроматермографич. методом. Л. Хейфиц

64388. Восстановление замещенных циклогексанонов химическими способами. Харди, Уиккер (Chemical reductions of substituted cyclohexanones. Hardy K. D., Wicker R. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 3, 640—642 (англ.)

Изучено восстановление 2-метилциклогексанона (I), 3-метилциклогексанона, 4-метилциклогексанона, дигидроизофорона (II) и 4-циклогексилциклогексанона (III) с помощью $LiAlH_4$, KBH_4, Na в спирте, (*изо*-$C_3H_7O)_3Al$ и определен стереоизомерный состав полученных продуктов (по измерению плотности или термич. анализом). Показано, что выдвинутые ранее положения (Noyce D. S., Denney D. B., J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 5743; РЖХим, 1957, 40983) о том, что стереоизомерный состав продуктов восстановления зависит только от пространственных затруднений и относительной стабильности изомеров, не подтверждаются в ряде случаев. Так, при восстановлении I

$LiAlH_4$ получено меньше стабильного *транс*-изомера, чем при восстановлении $NaBH_4$, хотя для $NaBH_4$ пространственные затруднения должны играть бо́льшую роль, чем для $LiAlH_4$. При восстановлении **III** KBH_4 получено бо́льшее кол-во стабильного *транс*-изомера, чем при действии $LiAlH_4$. **II** при восстановлении $LiAlH_4$ дает примерно равные кол-ва более стабильного *цис*-изомера. Установлено, что восстановление замещ. циклогексанонов Na в спирте не всегда сопровождается изомеризацией менее стабильного изомера в более устойчивый. Вопреки ранее высказанному мнению (Jackman L. M. и др., J. Chem. Soc., 1949, 2641), показано, что при восстановлении (*изо*-$C_3H_7O)_3Al$ происходит изомеризация с увеличением содержания более стабильного изомера. Выходы изомеров зависят также от условий р-ции, особенно от природы р-рителя.

В. Бархаш

64389. **Изучение стереохимии цикланов. Сообщение 38. α,α′-Дипропилциклогексаноны и циклогексанолы.** **Бургиньон, Корнюбер, Лафон** (Contribution à l'étude de la stéréochimie cyclanique (38e mémoire) αα′-dipropylcyclohexanones et cyclohexanols. Burguignon Pierre, Cornubert Raymond, Lafont Pierre), Bull. Soc. chim. France, 1958, № 3, 335—338 (франц.)

Определены скорости омыления кислых фталатов (КФ) *цис,цис*-2,6-ди-*н*-пропилциклогексанола (*цис-цис*-**I**) [т. пл. 94—95° (из водн. CH_3COOH)], *транс,транс*-**I** [т. пл. 90—91° (из водн. CH_3COOH)] и *цис,транс*-**I** [т. пл. 71—72° (из водн. CH_3COOH)], а также КФ *цис,цис*-2,6-дибензилциклогексанола (*цис,цис*-**II**) [т. пл. 138—139° (из CH_3COOH)], *транс,транс*-**II** [т. пл. 160—161° (из CH_3COOH)] и *цис,транс*-**II**, т. пл. 140,5—142° (из CH_3COOH). Подобно КФ стереоизомерных 2,6-диметилциклогексанолов (Cornubert R. и др., Bull. Soc. chim., 1950, [5], 17, 636), исследованным ранее, скорость омыления КФ **I** и **II** увеличивается в ряду *цис,цис*-(0,025, 0,13), *транс,транс*-(0,098, 0,52), *цис,транс*-(0,25, 1,7) изомеров (в скобках указаны константы скорости омыления 0,1 н. р-ра КФ **I** и **II** в водн. спирте при 70° с помощью 0,1 н. NaOH). Изомерные **I** получены следующим образом. Гидрированием *о*-аллилфенола над скелетным Ni при 180—200° получен 2-пропилциклогексанол (выход 85%, т. кип. 90—92°/10 *мм*), при окислении которого хромовой смесью (ХС) образуется 2-пропилциклогексанон (**III**), т. кип. 199—201°. Конденсацией **III** с $C_2H_5OCOCOOC_2H_5$ в присутствии C_2H_5ONa при 0° с последующим 5-часовым выдерживанием продукта р-ции при 180—200° в присутствии Fe-опилок получен этиловый эфир 2-пропилциклогексанонкарбоновой-6 к-ты, выход 57%, т. кип. 129—131°/10 *мм*. Последний при действии $CH_2=CHCH_2Br$ в присутствии C_2H_5ONa образует этиловый эфир 2-пропил-6-аллилциклогексанонкарбоновой-6 к-ты, выход 93%, т. кип. 158—162°/18 *мм*. При омылении и декарбоксилировании последнего наряду с 2-аллил-6-пропилпимелиновой к-той [т. пл. 86—89° (из петр. эф.)] получается 2-аллил-6-пропилциклогексанон (выход 67%, т. кип. 122—123°/22 *мм*), который при поглощении 1 моля H_2 над Ni превращается в смесь *цис*- и *транс*-2,6-дипропилциклогексанонов (**IV**-смесь), т. кип. 119—120°/19 *мм*. При оксимировании **IV** образуется смесь из оксима *транс*-**IV** (выход 60%, т. пл. 66°; карбанилидооксим (КО), т. пл. 98—99°) и жидкого оксима *цис*-**IV**, т. кип. 146—148°/11 *мм*; КО, т. пл. 142—143°. При восстановлении оксима *транс*-**IV** с помощью Na в спирте образуется амин (**V**) [выход 86%, т. кип. 119—121°/17 *мм*; бензоильное производное (БП), т. пл. 147—148°], который получается также при восстановлении оксима *транс*-**IV** над Pt с выходом 17%. Действием HNO_2 на **V** при —5° получен с выходом 25% *цис,транс*-**I**, т. кип. 122—125°/17 *мм*; фенилуретан, т. пл. 86—87°; динитробензоат (ДНБ), т. пл. 74,5—75° (из CH_3OH). *Цис,транс*-**I** образуется также с выходом 22,5% наряду с *цис,цис*-**I** при восстановлении **IV** над Pt в смеси CH_3COOH-HCl. Гидрированием 2,6-дипропилфенола над Pt получен *цис,цис*-**I** (т. пл. 25—26°; ДНБ, т. пл. 66—67°) наряду со стереоизомерным **I**. *Транс,транс*-**I** (т. пл. 113°; ДНБ, т. пл. 104,5—105°) получается наряду со стереоизомерным **I** при восстановлении **IV** с помощью Na во влажном эфире. Гидролизом оксима *транс*-**IV** получен *транс*-**IV** (т. кип. 123—124°/20 *мм*) с примесью *цис*-**IV**. Эта изомеризация *транс*-**IV** в *цис*-**IV** протекает в щел. и кислой средах. Оксим *цис*-**IV** при восстановлении Na в спирте наряду с **V** образует изомерный амин, т. кип. 120—122°/18 *мм*; БП, т. пл. 206—206,5°. Оксим *цис*-**IV** при восстановлении над Pt в смеси $(CH_3CO)_2O$-CH_3COOH превращается, в основном, в **V** наряду с еще одним изомерным амином; БП, т. пл. 84—85°. Строение *цис,цис*-**I** и *транс,транс*-**I** подтверждается тем, что они при окислении ХС превращаются, в основном, в *цис*-**IV** (с небольшой примесью *транс*-**IV**), тогда как *цис,транс*-**I** в этих условиях образует почти чистый *транс*-**IV**. *Транс,транс*-**I** при нагревании с Na не превращается в *цис,цис*-**I**. Гидрированием α,α′-дибензилиденциклогексанона над скелетным Ni получен *цис*-дибензилциклогексанон (*цис*-**VI**), т. пл. 122° (из ацетона). При перегонке *цис*-**VI** в вакууме получен *транс*-**VI** [т. пл. 55° (из ацетона)], который был отделен от *цис*-изомера перекристаллизацией из петр. эфира. Восстановлением *цис*-**VI** над скелетным Ni получены *цис,цис*-**II** (т. пл. 123°) и *транс,транс*-**II**, т. пл. 60°. Аналогично восстановлением *транс*-**VI** получен *цис,транс*-**II**, т. пл. 72°. Сообщение 37 см. РЖХим, 1958, 50255.

В. Дашунин

64390. Новый метод получения карбоновых кислот с длинной цепью. XIV. О применении 1,3-диалкилциклогександионов-4,6 для синтеза разветвленных карбоновых кислот. **Штеттер, Мильберс** (Eine neue Methode zur Darstellung langkettiger Carbonsäuren. XIV. Über die Verwendung von 1,3-Dialkyl-cyclohexandionen-(4,6) zur Synthese verzweigter Carbonsäuren. Stetter Hermann, Milbers Ursula), Chem. Ber., 1958, **91**, № 2, 374—380 (нем.)

Описано получение α,γ-диалкилкарбоновых к-т из различных 1,3-алкилциклогександионов-4,6 восстановительным кислотным расщеплением. 7 *г* 1,3-диметилциклогександиона-4,6 (**I**) и 6,3 *мл* 85%-ного NH_2NH_2 и CH_3OH добавляют к р-ру 10 *г* NaOH в 80 *мл* диэтиленгликоля, кипятят 30 час. при 140°, отгоняют избыток NH_2NH_2, воды и CH_3OH, кипятят еще 12 час. при 195°, добавляют 100 *мл* воды, подкисляют 10%-ной HCl и экстракцией эфиром выделяют 1,3-диметилпентанкарбоновую-1 к-ту, выход 78%, т. кип. 112°/11 *мм*. Аналогично получают (перечисляются исходный кетон, полученная к-та, выход к-ты в %, т. кип. к-ты в °С/*мм*): 1,3-диэтилциклогександион-4,6 (**II**), 1,3-диэтилпентанкарбоновая-1 к-та, 70, 139/13; 1,3-диметил-5-бензилциклогександион-4,6 (**III**), 1,3-диметил-6-фенилгексанкарбоновая-1 к-та, 77, 161/3; 5,5′-метилен-*бис*-(1,3-диметилциклогександион-4,6) (**IV**), 1,3,9,11-тетраметилундекандикарбоновая-1,11 к-та, —, — (диметиловый эфир, выход 87%, т. кип. 155°/5 *мм*); 5,5′-метилен-*бис*-(1,3-диэтилциклогександион-4,6) (**V**), 1,3,9,11-тетраэтилундекандикарбоновая-1,11 к-та, —, — (диэтиловый эфир, выход 81%, т. кип. 144°/0,002 *мм*). **I** синтезирован тремя методами: а) гидрированием при нормальном давлении 4,6-диметилрезорцина над скелетным Ni при 50° в щел. среде, выход 84%, т. пл. 114° (из воды); б) конденсацией метилацетоуксусного эфира с этиловым эфиром метакриловой к-ты в присутствии C_2H_5ONa с последующим омылением р-ром KOH, выход 69%; в) аналогичной конденсацией ме-

тилмалонового эфира с метилизопропенилкетоном, выход 62%. II получен аналогичным гидрированием 4,6-диэтилрезорцина, выход 88%, т. пл. 108—109° (из водн. CH_3OH). При окислительном расщеплении I и II действием HClO получены соответственно α,α'-диметилглутаровая к-та, выход 70%, и α,α'-диэтилглутаровая к-та, выход 65%, т. пл. 118—119°. Алкилирование I действием $C_6H_5CH_2Cl$ в 20%-ном водн. KOH в присутствии KOH приводит к III, выход 53%, т. пл. 110—120° (из водн. CH_3OH), и 1,3-диметил-5,5-дибензилциклогександиону-4,6, выход 11,3%, т. пл. 116—118° (из водн. CH_3OH). Из II в тех же условиях образуется 1,3-диэтил-5-бензилциклогександион-4,6, выход 54%, т. пл. 60—63° (из эф.-петр. эф.). IV получен конденсацией I с 40%-ным р-ром формалина, выход 82%, т. пл. 175° (из CH_3OH). Из II в тех же условиях получен V, выход 75%, т. пл. 75—76° (из CH_3OH). Сообщение XIII см. РЖХим, 1958, 36096. В. Бархаш

64391. Получение 2-метил-5-оксициклогексен (1,2)-альдегида. Шюц, Науман (Darstellung des 2-Methyl-5-oxycyclohexen (1,2)-aldehyds. Schütz S., Naumann B.), Abhandl. Braunschweig, wiss. Ges., 1957, 9, 18—25 (нем.; рез. англ.)

1-формил-2-метил-5-оксициклогексен-1 (I) синтезирован следующим образом. 4-[тетрагидропиранил-(2)-окси]-циклогексанон (II) конденсацией с $HCOOCH_3$ в присутствии CH_3ONa переведен в 4-[тетрагидропиранил-(2)-окси]-2-оксиметиленциклогексанон (III), который с *изо*-C_3H_7J образует 4-[тетрагидропиранил-(2)-окси]-2-изопропоксиметиленциклогексанон (IV), превращающийся при взаимодействии с CH_3Li и последующем гидролизе в I. Смесь 100 *г* II и 60 *г* $HCOOCH_3$ прибавляют по каплям и перемешивании (т-ра < 10°) к суспензии CH_3ONa (из 23 *г* Na) в 400 *мл* абс. C_6H_6, перемешивают 1 час при ~20°, оставляют на 12 час., разбавляют ледяной водой, осторожно подкисляют 5%-ной H_2SO_4 до pH 6 и извлекают III эфиром, выход 102 *г* (неочищ.); Cu-соль состава $C_{24}H_{34}O_8Cu$, т. пл. 207° (из CH_3OH). 102 *г* III, 97 *г* K_2CO_3 и 56 *мл* *изо*-C_3H_7J в 250 *мл* сухого ацетона нагревают 48 час. при 55°, отгоняют ацетон, разбавляют водой и экстрагируют IV эфиром, выход 44%, т. кип. 132—140°/1,5·10⁻³ *мм*. К р-ру 20 *г* IV в 100 *мл* эфира прибавляют при —50° по каплям и перемешивании 100 *мл* эфирного р-ра CH_3Li (в 1 *мл* р-ра содержится 10 *мг* Li), перемешивают 2 часа без охлаждения, снова охлаждают, прибавляют по каплям 150 *мл* 5%-ной HCl, высаливают, извлекают эфиром и отгоняют р-ритель в вакууме (обработка продукта р-ции проводится в токе N_2), получают 12,2 *г* в-ва, содержащего, судя по УФ-спектру, 25—30% I, выделить который в чистом виде через бисульфитное соединение, хроматографированием или перегонкой в высоком вакууме не удалось. При действии на неочищ. продукт 2,4-динитрофенилгидразина получены 2,4-динитрофенилгидразоны (ДНФГ) с т. пл. 214° (из сп.) (V), ДНФГ с т. пл. 199° (из сп.) (VI) и ДНФГ с т. пл. 174—176° (из сп.) (VII), кристаллизующийся с 1 молекулой C_2H_5OH. При действии на VII 3,5-динитро-4-метилбензоилхлорида образуется соответствующий 3,5-динитро-4-метилбензоат (ДНМБ) состава $C_{22}H_{20}O_{10}N_6$, т. пл. 247—249° (из ацетона-сп.). Р-р 500 *мг* VII, 10 *мл* 2 н. H_2SO_4 и 300 *мг* глиоксаля (VIII) в 100 *мл* спирта кипятят 2 часа в токе N_2, охлаждают до 0°, отфильтровывают ДНФГ VIII и из фильтрата выделяют чистый I, выход 110 *мг*, т. кип. 110—120°/5·10⁻³ *мм*; ДНМБ, аморфное, легко разлагающееся в-во. Из V и VI при аналогичной обработке также может быть выделен I. Приведены УФ-спектры I, III — VII. Л. Хейфиц

64392. О модификации реакции расщепления по Гофману. Сообщение III. К гофмановскому расщеплению в ряду циклооктана. Виттиг, Польстер (Zum Hofmann-Abbau am Cyclooctan-System. III. Mitteilung. über den modifizierten Hofmann-Abbau. Wittig Georg, Polster Rudolf), Liebigs Ann. Chem., 1958, **612**, № 1,3, 102—108 (нем.)

При обработке суспензии 5 *г* бромистого триметилциклооктиламмония (I) в эфире эфирным р-ром 22 ммолей C_6H_5Li (встряхивают 1 день) получена смесь циклооктенов (СЦ) (выход 64%), содержащая 80% *цис*-циклооктена (*цис*-II). Аналогично из бромистого диметилбромметилциклооктиламмония (III) (13,2 *г*) при действии (выдерживают 24 часа) CH_3Li (80 ммолей) образовалась СЦ (выход 74%), содержащая 85% *цис*-II. Эти результаты соответствуют предложенному авторами (РЖХим, 1957, 30445) механизму модифицированного гофмановского расщепления (под действием металлорганич. соединений), заключающемуся в том, что вначале из соли алкилтриметиламмония путем α-элиминирования образуется илид (IV), который затем претерпевает перемещение протона (β-элиминирование), превращаясь в новый илид (V), при последующем отщеплении $(CH_3)_3N$ дающий *цис*-олефин.

$(CH_3)_2\overset{+}{N}CH_2CHR$ / $H_2\underline{C}$ ←— H (IV) ⟶ $(CH_3)_2\overset{+}{N}CH_2\overline{C}HR$ / CH_3 (V)

Однако р-ция I с KNH_2 (к р-ру 60 ммолей KNH_2 в жидком NH_3 постепенно прибавляют 15 *г* I и выдерживают 4 часа) привела к СЦ (выход 68%), в которой присутствовало 85% *транс*-II. Анализ СЦ проводился с помощью ИК-спектров [по интенсивности отвечающей *цис*-II полосы поглощения (13,3 μ)] и обработки в C_6H_6 тетрациклоном (VI), который при ~20° полностью реагирует (р-р обесцвечивается) с *транс*-II за 2—4 дня, а с *цис*-II не изменяется за 3 месяца. При взаимодействии *транс*-II с VI получен 9,10,11,12-тетрафенил-9,12-эндокарбонилбицикло-[6,4,0]-додецен-10 [т. пл. 197—198 (разл.; из сп.)], который при кипячении в $C_6H_5NO_2$ (1 час) терял CO-мостик и превращался в 9,10,11,12-тетрафенилбицикло-[6,4,0]-додекадиен-9,11 [выход 90%, т. пл. 198—199° (из лед. CH_3COOH и ацетона)], а при кипячении в C_6H_5Cl возвращался неизмененным. Обработка СЦ, полученной из 48 ммолей I и 48 ммолей C_6H_5Li, 48 ммолями α,α'-дифенил-β,β'-бензофурана (встряхивают в эфире 2 дня) привела к 1,4-эпокси-1,4-дифенил-1,2,3,4-тетрагидро-2,3-циклооктенонафталину [выход 8 ммолей, т. пл. 126—127° (очищен хроматографированием на Al_2O_3)], который при нагревании (1 мин.) с лед. CH_3COOH, содержащей каплю конц. HCl, образовал 1,4-дифенил-2,3-циклооктенонафталин, т. пл. 146—147° (после хроматографирования). Смесь 35 *г* метилциклооктиламина, 25 *г* 90%-ной HCOOH и 25 *г* 35%-ного формалина кипятят 24 часа и получают диметилциклооктиламин (VII) (выход 90%, т. кип. 215—216°), который при обработке CH_3Br в ацетоне дал I, выход 93%, т. пл. 262—264° (разл.); тетрафенилборат триметилциклооктиламмония, т. пл. 232—233° (разл.). Смесь 15,5 *г* VII и 17,4 *г* CH_2Br_2 выдерживают 2 месяца и получают III, выход 49%, т. пл. 112—113° (разл.). Сообщение II см. РЖХим, 1957, 74308. В. Андреев

64393. Синтетические исследования в области эстрогенных гормонов. XVI. Синтез гидриндандиона-1,4. Гах, Протива (Syntheticke pokusy ve skupině estrogenních hormonu. XVI. Synthesa hydrindan-1,4-dionu. Hach Vladimír, Protiva Miroslav), Chem. listy, 1957, 51, № 11, 2099—2108 (чешск.)

Гидриндандион-1,4 (I) синтезирован из *о*-нитрогидрокоричной к-ты (II) следующим образом. Циклизация хлорангидрида II с применением $AlCl_3$ в CS_2 приводит к 4-нитроинданону (III), выход 62%, т. пл. 103° (из петр. эф. или сп.); оксим, т. пл. 204° (из сп.).

При гидрировании **III** над PtO_2 или над скелетным Ni в спирте образуется 4-аминоинданон, выход в последнем случае 95%, т. пл. 123—124° (из бзл.), диазотирование и последующее нагревание (15 мин. при 40°) которого приводят к 4-оксиинданону (**IV**), выход 83%, т. пл. 240° (из водн. сп.); оксим (**V**), т. пл. 186° (из водн. сп.). **IV** синтезирован также из дигидрокумарина по описанному методу (РЖХим, 1955, 37283), выход 42%. При гидрировании **V** над Pt (из PtO_2) в CH_3COOH образуется 1-амино-*цис*-гидриндан [выход 21,3%, т. кип. 60—62°/0,5 *мм*; пикрат, т. пл. 182—184° (из сп.); N-бензоильное производное, т. пл. 182—183° (из 50%-ного сп.)] и 1-амино-*цис*(?)-гидринданол (**VI**) [выход 32%, т. кип. 122—125°/0,5 *мм*, т. пл. 75—77° (из петр. эф.)]. Диазотирование **VI** в 25%-ной CH_3COOH и последующее нагревание (2,5 часа на водяной бане) приводят в гидриндандиолу-1,4 (выход 25%, т. кип. 122—126°/0,5 *мм*), который при окислении хромовой смесью в водн. CH_3COOH переходит в **I**, выход 61%; *бис*-2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 220—223° (из бзл.-петр. эф.). Циклизация *о*-метоксигидрокоричной к-ты (**VII**) и *о*-изопропоксигидрокоричной к-ты (**VIII**) (под действием полифосфорной к-ты, P_2O_5 в бзл., H_2SO_4 или $POCl_3$ в CCl_4 или ксилоле) в 4-метоксиинданон и соответственно в 4-изопропоксиинданон, из которых можно было бы получить **I**, не удалась. **II** синтезирована тремя путями: а) кипячением (24 часа) β-(*о*-нитрофенил)-этилбромида с KCN в водн. спирте получен нитрил β-(*о*-нитрофенил)-пропионовой к-ты, который после кипячения с р-ром H_2SO_4 (1 час) превратился в **II**, выход 40% (неочищ.); б) из *о*-NO_2-$C_6H_4CH_2Cl$ и малонового эфира по описанному методу (Jänisch A., Ber., 1923, 56, 2448), выход 24%; в) нитрованием гидрокоричной к-ты по описанному методу (Konek F. v., Pacsu E., Ber., 1918, 51, 855) с последующим разделением **II** и *п*-нитрогидрокоричной к-ты (**IX**), т. пл. 164°. Хлоргидрид **II** при конденсации с C_6H_6 в присутствии $AlCl_3$ (кипячение 4 часа) образует β-(*о*-нитрофенил)-пропиофенон, выход 40%, т. пл. 67—68° (из сп.); аналогичная конденсация хлоргидрида **IX** приводит к β-(*п*-нитрофенил)-пропиофенону, выход 76%, т. пл. 92—93° (из сп.). **VII** получена следующим образом. Конденсация *о*-$CH_3OC_6H_4CHO$ с $CNCH_2COOC_2H_5$ в спирте в присутствии пиперидина приводит к этиловому эфиру α-циан-*о*-метоксикоричной к-ты [выход 71,5%, т. пл. 74° (из сп.)], который при гидрировании над Pt (из PtO_2) в спирте образует этиловый эфир α-циан-β-(*о*-метоксифенил)-пропионовой к-ты (**X**), а при кипячении (16 час.) с водн. CH_3COOH-H_2SO_4 дает *о*-метоксикоричную к-ту (**XI**), выход 51%, т. пл. 182° (из воды). **X** получена также с 90%-ным выходом из *о*-$CH_3OC_6H_4CHO$ и малонового эфира в C_5H_5N в присутствии пиперидина. Кипячение **X** с водн. H_2SO_4 (8 час.) или восстановление **XI** амальгамой Na приводит к **VII**, выход 72,5 и 80%, т. пл. 90—91° (из воды). Для получения **VIII** кипячением (30 час.) салицилового альдегида с *изо*-C_3H_7Br в присутствии C_2H_5ONa и KJ синтезируют *о*-изопропоксибензальдегид (выход 27%, т. кип. 72—73°/0,3 *мм*), который с малоновым эфиром в C_5H_5N в присутствии пиперидина дает *о*-изопропоксикоричную к-ту [выход 64%, т. пл. 125° (из 30%-ного сп.)], восстановленную амальгамой Na в **VIII**, выход 78%, т. кип. 135—140°/0,3 *мм*, т. пл. 51° (из воды). Осуществлены также следующие превращения. Восстановление **VII** $LiAlH_4$ приводит к 3-(*о*-метоксифенил)-пропанолу (выход 60%, т. кип. 117—120°/0,5 *мм*), который с PBr_3 дает 3-(*о*-метоксифенил)-пропилбромид, выход 58%, т. кип. 85—89°/0,5 *мм*; последний с KCN образует γ-(*о*-метоксифенил)-бутиронитрил (выход 74%, т. кип. 145—155°/12—14 *мм*), переведенный омылением в γ-(*о*-метоксифенил)-масляную к-ту (выход 73%, т. кип. 145—147°/0,3 *мм*, т. пл. 40°), которая при циклизации под действием $POCl_3$ в CCl_4 превратилась в 5-метокситетралон (**XII**), выход 52%, т. пл. 88—89°. Действие SO_2Cl_2 на **XII** (10 мин., при т-ре, 20°) приводит к 2,2-дихлор-5-метокситетралону, т. пл. 100° (из петр. эф.), а обработка **XII** Br_2 в CH_3COOH (1 час, при т-ре 20°) — к 2-бром-5-метокситетралону, т. пл. 93° (из петр. эф.). Действие SO_2Cl_2 на декалиндион-1,5 приводит к дихлориду, представляющему собой 2,2-дихлордекалиндион-1,5 или 2,6-дихлордекалиндион-1,5, выход 37%, т. пл. 153—154° (из бзл.-петр. эф.). Взаимодействием 2-ацетоксициклогексанона с диэтилоксалатом в C_6H_6 в присутствии сухого C_2H_5ONa (7 час., при т-ре ~20°) с низким выходом получен 2-карбэтокси-6-ацетоксициклогексанон, т. кип. 80—83°/0,35 *мм*. Аналогично из 2-метоксициклогексанона синтезирован 2-карбэтокси-6-метоксициклогексанон, т. кип. 125—130°/10 *мм*. Сообщение XV см. РЖХим, 1958, 54013. А. Этт

64394. Алициклические гликоли. Часть XIV. Тетралиндиолы-2,3 и циклогексен-4-диолы-1,2. Мд. Эрфан Али, Оуэн (Alicyclic glycols. Part XIV. The tetralin-2:3-diols and the cyclohex-4-ene-1:2-diols. Md. Erfan Ali, Owen L. N.), J. Chem. Soc., 1958, March, 1066—1073 (англ.)

Синтезированы *транс*-(**Iа**) и *цис*-тетралиндиолы-2,3 (**Iб**), а также *транс*-(**IIа**) и *цис*-циклогексен-4-диолы-1,2 (**IIб**) и изучены их свойства. С помощью ИК-спектров показано наличие внутримолекулярной водородной связи во всех изомерах; циклогексеновое кольцо в этих соединениях находится в конформации «полукресло». **Iа**, т. пл. 135—136°, получен гидратацией 2,3-эпокситетралина (**III**) водн. CH_3COOH; дитозилат (**IV**), т. пл. 143—144° (из CH_3OH); димезилат, т. пл. 141° (из CH_3OH); моноацетат (**V**), т. пл. 92° (из эф.-петр. эф.); монотозилат (**VI**), т. пл. 88—89° (из эф.-петр. эф.); мономезилат (**VII**), т. пл. 133° (из водн. CH_3OH). **V** с *п*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ (**VIII**) дает *транс*-2-ацетокси-3-тозилокситетралин (**IX**), т. пл. 85° (из CH_3OH). Р-цией **VI** с соответствующими хлорангидридами к-т получены: **IV**; *транс*-2-мезилокси-3-тозилокситетралин, т. пл. 133—134° (из CH_3OH); *транс*-2-бензоилокси-3-тозилокситетралин, т. пл. 160° (из CH_3OH). **VII** с $(CH_3CO)_2O$ в C_5H_5N дает *транс*-2-ацетокси-3-мезилокситетралин (**X**), т. пл. 95° (из CH_3OH). **Iб** получен несколькими методами: 1) окислением 1,4-дигидронафталина (**XI**) спирт. р-ром $KMnO_4$ и $MgSO_4$ (2 часа при —15°), выход 2%, т. пл. 124° (из бзл., затем из воды); монотозилат (**XII**), выход 37%, т. пл. 107° (из эф.-петр. эф.); дитозилат, т. пл. 124° (из CH_3OH); 2) окислением **XI** р-ром $NClO_3$ в присутствии OsO_4 (24 часа при 50°), выход 11%; 3) взаимодействием **XI** с CH_3COOAg и J_2 в водн. CH_3COOH (перемешивают 3 часа при ~20° и 3 часа при 100°), выход 59%; 4) гидролизом моноацетата **Iб** (**XIII**) метанольным р-ром CH_3ONa. **XIII** получают неполным гидролизом **IX** или **X** водн. ацетоном в присутствии $CaCO_3$ (нагревание 48 час.) с выходами соответственно 72 и 62%, т. пл. 98° (из водн. CH_3OH); **XIII** с **VIII** дает *цис*-2-ацетокси-3-тозилокситетралин, т. пл. 128° (из CH_3OH), который получают также ацетилированием **XII**. Кипячением **VI** с LiCl в C_2H_5OH (25 час.) получают *транс*-2-окси-3-хлортетралин, выход 70%, т. пл. 117° (из водн. CH_3OH), тогда как аналогичная обработка **XII** приводит, вероятно, к β-тетралону (**XIV**). **IIа** синтезирован гидратацией 4,5-эпоксициклогексена (**XV**) нагреванием 4 часа с водн. CH_3COOH, выход 82%, т. пл. 97° (из петр. эф.); монотозилат (**XVI**), т. пл. 67° (из эф.-петр. эф.); дитозилат, т. пл. 116° (из CH_3OH). **XVI** при ацетилировании (36 час. при 0°) дает *транс*-2-ацетокси-3-тозилокситетралин (**XVII**), т. пл. 87—88° (из водн. CH_3OH). Неполный гидролиз **XVII** кипячением 48 час. с водн. ацетоном в присутствии $CaCO_3$

приводит к моноацетату IIб (XVIII), выход 93%, т. кип 94°/2 *мм*, $n^{22}D$ 1,4792, из которого действием VIII получен *цис*-2-ацетокси-3-тозилокситетралин, т. пл. 85° (из CH_3OH). IIб получен гидролизом XVIII при нагревании 30 мин. с метанольным р-ром CH_3ONa, выход 96%, т. пл. 80—81° (из эф.-петр. эф.). IIб с VIII в C_5H_5N (12 час. при ~20°) дает дитозилат, т. пл. 110° (из CH_3OH); при проведении этой р-ции в смеси абс. $CHCl_3$ и C_5H_5N при 0° получен монотозилат (XIX), выход 33%, т. пл. 78° (из CH_3OH). VI и VII при взаимодействии с 5%-ным р-ром NaOH дают III, а XII при этом переходит в XIV. XVI с 10%-ным р-ром NaOH при ~20° дает XV, а XIX при аналогичной р-ции дает циклогексен-2-он, выделенный в виде 2,4-динитрофенилгидразона, т. пл. 162—163° (из CH_3OH). XV получен окислением циклогексадиена-1,4 C_6H_5COOOH в $CHCl_3$ (7 дней при —10°), выход 59%, т. кип. 39—40°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4810. При попытке получения тетралиндиолов-2,3 ацилоиновой циклизацией диметилового эфира *о*-фенилендиуксусной к-ты (т. кип. 110°/0,2 *мм*, $n^{21}D$ 1,5120) действием Na в жидком NH_3 выделен лишь 2,3-диоксинафталин. Скорость омыления монотозилатов Iа, Iб, IIа и IIб метанольным р-ром KOH и скорость окисления Iа и Iб $Pb(CH_3COO)_4$ выше скорости соответствующих р-ций для изомерных циклогександиолов-1,2, что, по-видимому, связано с отсутствием пространственных затруднений, вызываемых аксиальными H-атомами. Приведены ИК-спектры Iа, Iб, IIа, IIб, *цис*- и *транс*-циклогександиолов-1,2. Часть XIII см. РЖХим, 1957, 47860. В. Бархаш

64395. Производные азулена. Часть II. Синтез и свойства алкоксиазуленов. Рид, Стаффорд, Уорд (The azulene series. Part II. The synthesis and properties of alkoxyazulenes. Reid D. H., Stafford W. H., Ward J. P.), J. Chem. Soc., 1958, March, 1100—1109 (англ.)

При добавлении $CH_2N_2COOC_2H_5$ (I) (10—15 *г*) к 4-метоксииндану (II) (30—40 *г*) и термич. разложении образующегося этилдиазоацетата (сначала при 140°, затем 2 часа при 200°) наряду с этиловым эфиром 4-инданилоксиуксусной к-ты (выход ~80%) и в-вами кислого характера получена смесь эфиров, дегидрированием которой над Pd/C или S с последующим хроматографированием на Al_2O_3 (вымывание C_6H_6-лигр.) выделены этиловый эфир 4-метоксиазуленкарбоновой-6 к-ты (III) [выход 0,38 *г*, т. пл. 63,5—64,5° (из лигр.); тринитробензолат (ТНБ), т. пл. 90—92° (из сп.)], этиловый эфир 4-метоксиазуленкарбоновой-8 к-ты (IV) (выход 0,008 *г*; ТНБ, т. пл. 123°) и этиловый эфир 4-метоксиазуленкарбоновой-7 к-ты (V), выход 0,2 *г*, т. пл. 76,5—77,5°; ТНБ, т. пл. 102—103° (из сп.). Аналогично взаимодействием 5-метоксииндана (VI) (40 *г*) с I наряду с этиловым эфиром 5-инданилоксиуксусной к-ты получена эфирная фракция, при дегидрировании которой с помощью S образуется жидкий этиловый эфир 5-метоксиазуленкарбоновой-7 к-ты (VII к-та), выход 0,71 *г*; ТНБ, т. пл. 70° (из сп.). Омылением этилового эфира VII с последующей обработкой CH_2N_2 получен метиловый эфир VII; ТНБ, т. пл. 118° (из сп.). В отличие от II и VI при действии I на 2-метоксииндан (т. кип. 100—103°/14—15 *мм*; синтезирован действием CH_3J на 2-оксииндан) соответствующего производного метоксиазулена не образуется; выделено лишь немного в-ва, являющегося, по-видимому, этиловым эфиром азуленкарбоновой-6 к-ты (VIII). Из 1-метоксииндана соответствующего метоксиазуленового производного также не получается. Омыление III кипячением со спирт. KOH сопровождается замещением CH_3O-группы на C_2H_5O-группу, и образуется 4-этоксиазуленкарбоновая-6 к-та, т. пл. 234—236° (разл.; из бзл.-сп.). Это замещение, наблюдающееся только для 4-метоксиазуленкарбоновых к-т, протекает лишь при наличии в 7-членном цикле азулена COOH-группы, благоприятствующей нуклеофильной атаке $C_2H_5O^-$-иона на C_4. Аналогично омыление III водн. р-ром KOH приводит к 4-оксиазуленкарбоновой-6 к-те (IX), т. пл. 236° (разл.; из бзл.-сп.). При омылении смеси III — V спирт. KOH с последующим декарбоксилированием над Cu-бронзой в хинолине (45 мин. при 240°) наряду с азуленом (X) образуется также с малым выходом 4-этоксиазулен (XI); ТНБ, т. пл. 143° (из сп.). При омылении смеси III — V метанольным р-ром KOH с последующим декарбоксилированием получается 4-метоксиазулен (XII); ТНБ, т. пл. 163° (из сп.). При омылении этилового эфира VII спирт. KOH с последующим декарбоксилированием получается 5-метоксиазулен (XIII); ТНБ, т. пл. 125° (из сп.). VIII при восстановлении $LiAlH_4$ превращается в 6-оксиметилазулен (XIV), т. пл. 116—118° (из бзл.), не дающий ТНБ. X при действии $NaNH_2$ в жидком NH_3 образует, по-видимому, 4-аминоазулен (XV); ТНБ, т. пл. 218° (разл.; из сп.). Действие метанольного р-ра KOH на X приводит к распаду азуленовой системы. Строение III—V, VIII, а также эфиров VII приписывается на основании данных видимых спектров. III—V получаются, по мнению авторов, с промежуточным образованием этилового эфира 4-метоксиинданил-7-уксусной к-ты или этилового эфира 4-метоксиинданил-5-уксусной к-ты в виде биполярных соединений с отрицательным зарядом на α-углероде и положительным зарядом, рассредоточенным по 6-членному кольцу, которые затем претерпевают расширение цикла. Исчезновение окраски XV в кислой среде подтверждает, что XV, присоединяя протон, образует не аммонийную, а аминотропилиевую соль. Приведены кривые видимых и УФ-спектров III—V, IX—XV, этилового и метилового эфиров VII. Ч. I см. РЖХим, 1956, 32421. В. Дашунин

64396. Производные азулена. Часть III. Синтез и свойства хлористого 3-бензилиденгвайазуленилия. Рид, Стаффорд, Стаффорд, Мак-Леннан, Войт (The azulene series. Part III. The synthesis and properties of 3-benzylideneguaizulenium chloride. Reid D. H., Stafford W. H., Stafford Winifred L., McLennan G., Voigt A.), J. Chem. Soc., 1958, March, 1110—1117 (англ.)

Конденсацией гвайазулена (I) с ароматич. альдегидами в насыщ. р-ре HCl в абс. эфире синтезированы хлориды 3-арилиденгвайазуленилия и исследовано их взаимодействие с нуклеофильными агентами. Эти хлориды при действии пикриновой к-ты в лед. CH_3COOH образуют более устойчивые пикраты (ПК). Таким путем получены: хлористый 3-бензилиденгвайазуленилий (II, IIа-катион) (ПК IIа, т. пл. 101—102,5°), хлористый 3-(4′-метоксибензилиден)-гвайазуленилий (III, IIIа-катион) [ПК IIIа, т. пл. 150° (разл.)], хлористый 3-(2′-метоксибензилиден)-гвайазуленилий (IV, IVа-катион) [ПК IVа, т. пл. 103—106° (разл.)], хлористый 3-(пиперонилиден-гвайазуленилий (V, Vа-катион) [ПК Vа, т. пл. 104—105° (разл.)] и 3-(3′-бромбензилиден)-гвайазуленилий (VI, VIа-катион); ПК VIа, т. пл. 74—75° (разл.) (получен в среде HCOOH). Строение II—VI подтверждается тем, что VI при восстановлении $LiAlH_4$ превращается в в-во, которому на основании спектральных данных авторы приписывают строение 3-(3′-бромбензил)-гвайазулена (VII), т. пл. 77—78° (из сп.). II при восстановлении $LiAlH_4$ или при каталитич. гидрировании образует в-во, сходное с VII по спектральным данным. При взаимодействии II, V и VI с CH_3MgJ получены соответственно 3-(1′-фенилэтил)-гвайазулен, 3-[1′-(пиперонил)-этил]-гвайазулен и 3-[1′-(*м*-бромфенил)-этил]-гвайазулен. При взаимодействии II и VI с C_6H_5MgBr получены соответственно ди-(гвайазуленил-3)-фенилметан (VIII) [тринитробен-

золат (ТНБ), т. пл. 179—182°] и гвайазуленил-3-(*м*-бромфенил)-фенилметан. При взаимодействии **II, III, V, VI** с C_2H_5OK (24 часа, ~20°) наряду с небольшим кол-вом I получено: из II — углеводород с т. пл. 155—158° (по-видимому, изомер **VIII**), из **VI** — дигвайазуленил-(3′-бромфенил)-метан, т. пл. 190° (из петр. эф.-сп.), из V — (дигвайазуленил)-пиперонилметан, из III — дигвайазуленил-(4-метоксифенил)-метан. При взаимодействии **II, VI** и **IV** с KCN получены: из II — нитрил α-(гвайазуленил-3)-α-фенилуксусной к-ты (IX) [т. пл. 96—97,5° (из сп.-петр. эф.)], I и немного углеводорода $C_{52}H_{56}$ неизвестного строения с т. пл. 156—157° (из сп.-петр. эф.), из **VI** — немного I, бромпроизводное $C_{52}H_{55}Br$ и динитрил $C_{40}H_{39}N_2Br$ (**X**), содержащий 2 гвайазуленильных ядра, из **IV** — нитрил α-(гвайазуленил-3)-α-(2′-метоксифенил)-уксусной к-ты, т. пл. 160° (из этилацетата). Хлорид 3-(4′-нитробензилиден)-гвайазуленилия с KCN наряду с I дает в-во $C_{59}H_{62}O_4N_2$, т. пл. 205°, содержащее 3 гвайазуленильных ядра. При взаимодействии II с *п*-хлоранилином или анилином (**XI**) образуется углеводород $C_{119}H_{125}$ с т. пл. 125—126° (из сп.-петр. эф.). При действии XI на VI получены I и в-во с т. пл. 210°, содержащее 7 гвайазуленильных и 2 бензилиденовых ядра. Строение IX подтверждено превращением при обработке спирт. NaOH в 3-бензоилгвайазулен (**XII**), т. пл. 120—122° (из сп.-петр. эф.). **X** в этих условиях образует дикетон $C_{38}H_{37}O_2Br$, т. пл. 81—82,5° (из CH_3OH), содержащий 2 гвайазуленильных остатка. **II—VI** не образует ТНБ, что объясняется, по-видимому, некопланарностью в них фенильных и азуленильных ядер. Образование I и в-в, содержащих 2 и более гвайазуленильных ядер, при р-ции **II—VI** с нуклеофильными агентами происходит, по мнению авторов, при взаимодействии промежуточно образующихся арилиденгвайазуленил-катиона и гвайазуленил-аниона. Приведены кривые видимых спектров I, его хлоргидрата, II. VII, X, XII, видимые спектры **II—VI** и соли 3-(*п*-диметиламинобензилиден)-гвайазуленилия. В. Дашунин

64397. **Термокаталитическое превращение *п*-цимола на гумбрине. Тищенко В. В., Чепурина С. Г.,** Уч. зап. ЛГУ, 1957, № 211, 155—162

Исследовано термокаталитич. превращение (250°) *п*-цимола (I) (выделен из сульфитного масла, т. кип. 173—174°, $n^{15}D$ 1,4917, d_4^{20} 0,8581) на активированном алюмосиликатном гумбрине. Показано, что при этом происходит интермолекулярная миграция радикалов, а не отщепление их в виде олефинов или продуктов их изменения. Опыты проводили в колбе 14 час. с равными весовыми кол-вами I и катализатора при начальной т-ре паров продукта 167° и конечной 153°. Превращение I 62%. Фракционной разгонкой продукта р-ции выделены толуол и 1,3,5-метилдиизопропилбензол и в небольших кол-вах как продукты побочной р-ции *м*-ксилол и 1,4-диизопропилбензол. Г. Крюкова

64398. **Термокаталитические превращения алкилбензолов (амил- и гексилбензолы). Гаврилов Б. Г., Тен Р. А.,** Уч. зап. ЛГУ, 1957, № 211, 172—178

Исследованы каталитич. превращения *изо*-$C_5H_{11}C_6H_5$ (I) (т. кип. 186—189°, $n^{20}D$ 1,4913, d_4^{20} 0,8687) и C_6H_{13}-C_6H_5 (II) (смесь изомеров II с т. кип. 190—210°) на активированном алюмокремневом катализаторе. Показано, что, кроме обычной р-ции перемещения радикалов (протекающей для I при т-ре кипения), происходит отщепление радикала в виде соответствующего парафинового углеводорода с сохранением его первоначальной структуры, по-видимому, по схеме $C_6H_5R \xrightarrow{H}$ $\xrightarrow{H} C_6H_6 + RH$. Опыты с I проводили в автоклаве при 200, 230 и 300° и давлении и времени соответственно 18,6 *ат* 13 час., 21,2 *ат* 15 час. и 193 *ат* 7 час. Кол-во катализатора равно кол-ву исходного в-ва. Превращения исходного в-ва составляли в первых двух случаях соответственно 43 и 49%; в последнем случае происходит, по-видимому, полный распад жирного радикала с образованием C_6H_6 и CH_4. Опыт с II проводили 17 час. при 250° и 27 *ат*. Превращение II произошло на 74%. $C_6H_5CH_3$ вообще не изменяется; в $C_6H_5C_2H_5$, $C_6H_5C_3H_7$ и $C_6H_5C_4H_9$ происходит только перемещение радикалов, усиливающееся по мере утяжеления и роста разветвленности жирного радикала. Г. Крюкова

64399. **Конденсация бензола с ненасыщенными хлоридами. Шмерлинг, Уэст, Уэлш** (Condensation of benzene with unsaturated chlorides. Schmerling Louis, West J. P., Welch R. W.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 3, 576—579 (англ.)

Изучено алкилирование C_6H_6 моно- и дихлоролефинами (ОЛ) в присутствии H_2SO_4 или $AlCl_3$. Последний оказывается более активным, чем H_2SO_4. В р-циях с H_2SO_4 наличие Cl-атома заметно понижает реакционную способность двойной связи, вероятно, вследствие того, что способствует превращению олефина в промежуточный карбониевый ион. В конденсации C_6H_6 с $CH_2{=}CHCH_2Cl$ (**I**) в присутствии $AlCl_3$ участвует аллильный С-атом. Если эту р-цию проводить в присутствии насыщ. углеводородов (НУ), содержащих *трет*-С-атом, имеет место перенос водорода. Напр., в случае метилциклопентана (**II**) образуется $CH_3H_5H_8{}^+$, который дает затем $CH_3C_5H_8C_6H_5$ (**III**), содержащий преимущественно 3-метилциклопентилбензол; одновременно образуется *н*-$C_3H_7C_6H_5$ (**IV**), который является, вероятно, продуктом восстановления хлорпропилбензола. Аналогичный перенос водорода происходит также при конденсации C_6H_6 с хлористым изокротилом (**V**) или $CH_2{=}C(CH_3)CH_2Cl$ (**VI**) в присутствии $AlCl_3$ и метилциклогексана (**VII**). Однако не исключена возможность протекания этих р-ций с участием аллильного С-атома. Конденсация C_6H_6 с *транс*-CHCl = CHCl (**VIII**) и с $CCl_2{=}CHCl$ (**IX**) под действием $AlCl_3$ может сопровождаться переносом водорода как в присутствии, так и в отсутствие НУ. Р-р ОЛ в 20—25% общего кол-ва C_6H_6 прибавляют 1—3 часа к смеси 75—80% общего кол-ва C_6H_6, катализатора и НУ, перемешивают 1—2 часа (3—8 час. в случае **VIII** и **IX**), отделяют верхний слой и перегоняют. Даны кол-во C_6H_6 в молях, ОЛ, кол-во ОЛ в молях, НУ, кол-во НУ в молях, катализатор, кол-во катализатора в *г*, т-ра р-ции в °С, основные продукты р-ции и их выход в %: 1,3, $CH_2{=}CClCH_3$, 0,4, —, —, H_2SO_4, 30, ~0, —, —; 1,2, $(CH_3)_3CCH_2C(CH_3){=}{=}CHCl$ (**X**), 0,2, —, —, H_2SO_4, 40, ~0, $(CH_3)_2C(C_6H_5)$-CH_2Cl, 10 (в условиях р-ции **X** распадается, вероятно, на **VI** и изобутилен); 1,3, 1-хлорциклогексен, 0,16, —, —, H_2SO_4, 30, ~0, —, — (гидролизом нижнего слоя выделяют циклогексанон); 1,5 3-хлорнортрициклен, 0,2 —, —, H_2SO_4, 30, ~ О, хлорбициклогептилбензол (**XI**), 67; 3,1, $CH_2{=}C(Cl)CH_2Cl$, (**XII**), 0,5, —, —, H_2SO_4, 50 ~0, —, —; 2,1, **XII**, 0,45, —, —, р-р 5 *г* $AlCl_3$ в 5—6 *г* CH_3NO_2, —, ~0, —, —; 3,1, $CHCl{=}CHCH_2Cl$ (**XIII**), 0,45, —, —, H_2SO_4, 50, ~0, —, —; 2,1, **XIII**, 0,45, —, —, р-р 5 *г* $AlCl_3$ в 5—6 *г* CH_3NO_2, —, ~0, $C_6H_5CH_2CH{=}CHCl$ (**XIV**), 47; 2,1, $CHCl{=}C(CH_3)CH_2Cl$ (**XV**), 0,38, —, —, H_2SO_4, 50, ~ 0, —, —; 2,1, **XV**, 0,44, —, —, р-р 5 *г* $AlCl_3$ в 5—6 *г* CH_3NO_2, —, ~0, $C_6H_5C(CH_2Cl)_2CH_3$ (**XVI**), 51; 2,1, **XV**, 0,44, —, —, $AlCl_3$, 5, ~ 0, $C_6H_5CH_2C(CH_3){=}CHCl$ (**XVII**), 23; 4,1, **I**, 1, —, —, р-р 5 *г* $AlCl_3$ в 10 *г* CH_3NO_2, —, 3—6, $C_6H_5CH_2CHClCH_3$ (**XVIII**), 28, $C_6H_5CH_2CH$-$(C_6H_5)CH_3$ (**XIX**), 8; 2,6, **I**, 0,5, **II**, 1,5, $AlCl_3$, 5, 3—6, **IV**, 10, **III**, 19, **XIX**, 14; 2,6, **VI**, 0,5, **VII**, 1,5, $AlCl_3$, 5, 2—4, *изо*-$C_4H_9C_6H_5$ (**XX**), 39, метилциклогексилбензол (**XXI**), 52, *изо*-$C_4H_9C_6H_4C_6H_{10}CH_3$ (**XXII**), 19; 2,6, **V**, 0,5, —, —, $AlCl_3$, 5, 5—7, $(CH_3)_2C(C_6H_5)CH_2C_6H_5$, 52; 2,6, **V**, 0,5, **VII**, —, $AlCl_3$, 5, 2—4, **XX**, 42, **XXI**, 58, **XXII**, 16; 2,6, **VIII**, 1, —, —, $AlCl_3$, 5, 40—50, $C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5$ (**XXIII**), 3; 2,6, **VIII**, 1, изопентан, 2, $AlCl_3$, 5, 38—43, **XXIII**, 12,

$C_5H_{11}C_6H_5$ **(XXIV)** [80—85% $CH_3CH(C_6H_5)CH(CH_3)_2$ + + 15—20% *трет*-амилбензола], 10; 3,1, **IX**, 0,5, —, —, $AlCl_3$, 5, 39—41, $(C_6H_5)_2CHCH(C_6H_5)_2$ **(XXV)**, 4; 2,6, **IX**, 0,5, —, —, $AlCl_3$, 7, 40—45, **XXV**, 3, $(C_6H_5)_2CHCH_2C_6H_5$ **(XXVI)**, 2; 3,1, **IX**, 0,5, изопентан, 2,9, $AlCl_3$, 5, 35—42, **XXIII**, 22, **XXIV**, 20. Далее перечисляются в-во, т. кип. в °C/*мм* и $n^{20}D$; XI, 133/3, 1,5605; **XIV**, 50—51/1, 1,5889; **XVI**, 103—104/4, 1,5359; **XVII**, 80—81/2, 1,5353; **XVIII**, 67/3, 1,5164; **XIX**, 115—118/3, 1,5563; **XXIII**, 120—121/5, —, т. пл. 50—51°; **XXV**, —, —, т. пл. 200—203°; **XXVI**, 180—186/6, —, т. пл. 42—45°. П. Аронович

64400. О взаимодействии 1,1-дифенилэтилена и стильбена с хлористым йодом. Ханмова М. А., Докл. Болг. АН, 1957, **10**, № 5, 371—374 (рез. нем.)

При взаимодействии $(C_6H_5)_2C{=}CH_2$ (I) с 2 молями JCl образуется $(C_6H_5)_2C{=}CHCl$ (II), вероятно, через промежуточное образование $(C_6H_5)_2CClCH_2J$ и $(C_6H_5)_2CClCH_2Cl$. При действии 2 молей JCl на стильбен получается смесь *мезо-* (IIIа) и **(IIIб)** стильбендихлоридов. К р-ру 11,2 *г* I в 30 *мл* $CHCl_3$ понемногу прибавляют р-р 19,8 *г* JCl в 50 *мл* $CHCl_3$, через сутки промывают р-ром гипосульфита, упаривают и охлаждают, получают II, выход 64,5%, т. пл. 39—39,5°, т. кип. 299—301, 149—150°/1,25 *мм*. Аналогично из *транс*-стильбена получают (после разделения кристаллизацией из спирта) **IIIа**, выход 44%, т. пл. 192—193° (из бзн.), и **IIIб**, выход 19%, т. пл. 92—93° (из бзн.). В. Беликов

64401. Реакции пространственно затрудненных фенолов. II. Катализируемое основаниями окисление пространственно затрудненных фенолов. Хараш, Джоши (Reactions of hindered phenols. II. Basecatalyzed oxidations of hindered phenols. **Kharasch M. S., Joshi B. S.**), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 11, 1439—1443 (англ.)

Исследовано окисление 2,6-ди-*трет*-бутилфенола **(I)**, 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола **(II)** и 4,4'-диокси-3,5-3',5'-тетра-*трет*-бутилдифенилметана **(III)** в присутствии щел. катализаторов. При пропускании O_2 в р-р I в $(CH_3)_3COH$, подщелоченный KOH, образуется 3,5,3'-5'-тетра-*трет*-бутил-4,4'-дифенохинон, выход 98%, т. пл. 246° (из сп.), восстанавливающийся водно-спирт. р-ром $Na_2S_2O_4$ в 4,4'-диокси-3,5,3',5'-тетра-*трет*-бутилдифенил **(IV)**, т. пл. 185° (из сп.). $K_3Fe(CN)_6$ окисляет I в бензольном р-ре в присутствии KOH в 3,5,3',5'-тетра-*трет*-бутил-1,1'-дигидро-2,5,2',5'-бисциклогексадиен-4,4'-он **(V)**, быстро изомеризующийся в **IV** в спирт. р-ре. При встряхивании водно-спирт. р-ра **II**, содержащего KOH, с O_2 (до поглощения 1 моля O_2) и последующем быстром разбавлении р-ра водой и его нейтр-ции CH_3COOH получается 4-гидроперекись **(VI)** [выход 86%, т. пл. 115—116° (из гексана)] 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилциклогексадиен-2,5-она **(VII)**; **VI** восстанавливается при р-ции с NaJ в CH_3COOH или при хранении в щел. р-рах в 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метил-4-оксициклогексадиен-2,5-он **(VIII)**, т. пл. 111—112° (из C_6H_{14}), образующийся также при окислении II O_2 в спирт. р-ре KOH в течение 3 час. при 55°, причем, кроме **VIII**, получается в-во $C_{30}H_{46}O_2$, т. пл. 160° (из сп.). $LiAlH_4$ в эфире восстанавливает **VIII** в **II**; Br_2 в CH_3COOH бромирует **VIII** в 2,6-ди-*трет*-бутил-4-бром-4-бромметилциклогексадиен-2,5-он, т. пл. 118°. При обработке при 20° р-ра **II** в CH_3COOH 70%-ной HNO_3 получены 4-нитропроизводное **VII**, т. пл. 97° (разл.; из CH_3OH), гидролизуемое кипящей водой в дикетон (IX), т. пл. 314° (из CH_3COOH), **VIII** и 3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксибензальдегид **(X)**, т. пл. 187°. При окислении **III** O_2 в спирт. KOH появляется окраска, обусловливаемая, по-видимому, образованием соединения **(XI)**; при нейтр-ции р-ра CH_3COOH получаются X и 2,6-ди-*трет*-бутилбензохинон, т. пл. 67°. К смеси 24 *г* $K_3Fe(CN)_6$, 0,1 *л* воды, 0,2 *л* C_6H_6 и 4 *г* KOH приливают по каплям в токе N_2 р-р 4,12 *г* I в 50 *мл* C_6H_6 и из органич. слоя выделяют **V**, выход 2,6 *г*, т. пл. 151—152° (из *изо*-C_8H_{18}). Сообщение I см. РЖХим, 1958, 53822. Л. Щукина

64402. Взаимодействие ароматических соединений со спиртами в присутствии кислых катализаторов. IV. Взаимодействие бензола с многоатомными спиртами в присутствии кислых катализаторов. Лосев И. П., Смирнова О. В., Ж. общ. химии, 1958, **28**, № 4, 991—994

3 моля C_6H_6, 1 моль бутандиола-1,3 и 2 моля $AlCl_3$ нагревают при 92—93° до прекращения выделения HCl, разгонкой выделяют 3-фенилбутанол-1 (I), выход 45,4%, т. кип. 236—238°, 120—122°/22 *мм*, $n^{20}D$ 1,5160, d_4^{20} 0,9821, и 1,3-дифенилбутан, т. кип. 298—300°, 196—198°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5217, d_4^{20} 0,9991. Дегидратацию I проводят нагреванием 10 *г* I и 20 *г* NaOH в медной колбе до 140°, получают 2-фенилбутен-3, т. кип. 53—55°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5042, d_4^{20} 0,8805. При взаимодействии 62 *г* глицерина, 156 *г* C_6H_6 и 66,7 *г* $AlCl_3$ при 60° в течение 15 час. получают 2-фенилпропандиол-1,3, т. кип. 130—132°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5863, d_4^{20} 1,1161, и 2,3-дифенилпропанол-1, т. кип. 163—166°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,6151, d_4^{20} 1,2147. Сообщение III см. РЖХим, 1958, 50273. В. Беликов

64403. Винилирование гидробензоина. I. Михантьев Б. И., Павлов Л. П., Ж. общ. химии. 1958, **28**, № 2, 487—488

Из гидробензоина (I) и $CH{\equiv}CH$ (II) получен *мезо*-$[C_6H_5CH(OCH{=}CH_2)-]_2$ **(III)**; гидрирование **III** над скелетным Ni дало *мезо*-$[C_6H_5CH(OC_2H_5)-]_2$ **(IV)**. 30 *г* **I** в 0,3 *л* диоксана и 6 *г* KOH винилируют 6 час. при 130—135°, начальном давлении **II** 15 *ат* (20°); из фракции 140—165°/3—4 *мм* при стоянии выделяется 17,1% **III**, т. кип. 139—139,5°/1,5 *мм*, т. пл. 81—81,6° (из сп.). **IV** (выход 88,6%, т. пл. 66—66,3°) с 95%-ной CH_3COOH в присутствии H_2SO_4 (100—110°) дает диацетат, который омыляется щелочью в **I**. Г. Крюкова

64404. Исследование формальдегидных смол. 42. Синтез промежуточных продуктов при образовании *м*-ксилольно-формальдегидных смол. Хуан Цинь-юнь (Huang Ching-yun), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, **60**, № 12, 1582—1585 (японск.)

Смолы, полученные при конденсации *м*-ксилола (I) с CH_2O (II) в присутствии кислых катализаторов, отличаются от новолаков. С целью выяснения механизма образования и уточнения строения этих смол синтезирован ряд предполагаемых промежуточных продуктов (РЖХим, 1958, 16662). Через смесь 1 моля I с 1,5 моля 37%-ного II в 825 *мл* конц. HCl проводят 7 час. при 85° сухой HCl, получают 60 *г* *о*-хлорметил-*м*-ксилола (III), т. кип. 100—103°/10 *мм*, и 39 *г* 2,4-дихлорметил-*м*-ксилола (IV), т. кип. 146—148°/10 *мм*, т. пл. 99° (из безводн. бзл.). Смесь 45 *г* III, 30 *г* CH_3COONa, 115 *г* лед. CH_3COOH кипятят 2 часа, получают 2,4-диметилбензилацетат (V), выход 70%, т. кип. 101—104°/7 *мм*, $n^{15}D$ 1,5057. Аналогично из IV получен 2,4-диметил-1,5-диацетоксиметилбензол (VI), выход 52%, т. кип. 168—171°/7 *мм*. Смесь 40 *г* V, 140 *мл* 10%-ного NaOH и 200 *мл* CH_3OH кипятят 5 час., получают 2,4-диметилбензиловый спирт (VII), выход 72,5%, т. кип. 105—106°/9 *мм*, т. пл. 22°, $n^{15}D$ 1,5339. Аналогичным омылением VI (в этаноле) получен 2,4-диметил-1,5-диоксиметилбензол (VIII), выход 69%, т. пл. 148—149°. Промежуточные продукты синтезируют следующими способами: 1) к 1 молю *м*-ксилола + 10 *г* $AlCl_3$ при 0—5° вводят за 1 час 0,2 моля III, перемешивают 2 часа, разлагают водой, получают 2,2',4,4'-тетраметилдифенилметан (IX), выход 66%, т. кип. 140—142°/3 *мм*,

$n^{15}D$ 1,5635, одновременно образуется немного полимера (X), 2,4-$(CH_3)_2C_6H_3CH_2$ [2,4-$(CH_3)_2C_6H_2CH_2$-5]$_n C_6H_2$-$(CH_3)_2$-2,4-CH_2Cl-5, т. пл. 55—60°, мол. в. **X** 850. **IX**, выход 90%, получен также конденсацией **IV** с *м*-ксилолом в аналогичных условиях. 2) К р-ру 8,4 *г* Na в 50 *г* **VII** и 100 *мл* диоксана добавляют 57 *г* **III**, кипятят 5 час., получают 2,2′,4,4′-тетраметилдибензиловый эфир (XI), выход 33,8%, т. кип. 164—165°/3 *мм*, т. пл. 27—28°, $n^{30}D$ 1,5503; **XI**, выход 69,5%, получен также при нагревании (200°, 45 мин., в атмосфере N_2) 20 *г* **VII** с 0,1% Na_2SO_3H. 3) К р-ру 4,6 *г* Na в 30 *г* **VII** и 100 *мл* диоксана добавляют 20,5 *г* **IV**, кипятят 5 час., получают 2,4-диметил-1,5-ди-(2,4-диметилфенилметоксиметил)-бензол, выход 17 *г*, т. кип. 175—180°/10^{-2} *мм*, т. пл. 55°, $n^{15}D$ 1,5695. Из **VIII** при нагревании с 0,1%

NH_2SO_3H (240°, 60 мин., атмосфера N_2) получен полиэфир (XII), т. пл. 63—65°, мол. в. 1300. 4) 28 *г* **VII**, 6 *г* параформа, 1 *г* $FeCl_3$ нагревают 3 часа при 100°, растворяют в C_6H_6, разгонкой выделяют ацетали 2,4-$(CH_3)_2C_6H_3CH_2(OCH_2)_n OCH_2C_6H_3(CH_3)_2$-2,4, $n = 1$, т. кип. 193—196°/4 *мм*, $n^{30}D$ 1,5410, и $n = 2$, т. кип. 224—234°/5 *мм*, $n^{30}D$ 1,5339.

Л. Яновская

64405. **Об орто-ванилине и нованилине (2-окси-3-этоксибензальдегиде). I. Профт** (Zur Kenntnis des o-Vanillins und des Novovanillins (= 2-Oxy-3-äthoxy-benzaldehyd-1). I. Profft Elmar), J. prakt. Chem., 1957, 5, № 3—4, 175—181 (нем.)

Для испытаний в качестве противотуберкулезных и фунгистатич. препаратов синтезирован ряд простых эфиров 2-окси-3-метоксибензальдегида (I) и 2-окси-3-этоксибензальдегида (II) и их тиосемикарбазоны (ТСК). Р-ция осуществлена кипячением I или II с RBr в спирте в присутствии избытка K_2CO_3. Приведены R, кол-во RBr в молях, кол-во I в молях, избыток K_2CO_3 в %, кол-во спирта в *мл*, время кипячения в час., т. кип. эфира I в °C/*мм*, $n^{20}D$, выход в %, т. пл. ТСК в °C и для того же RBr те же данные для II: *н*-пропил, 0,55, 0,5, 8, 400, 17,5, 156/14, 1,5281, 76, —, 1,03, 1,9, 800, 14, 149—150/11, 1,5235, 90,2, 198; изопропил, 1,1, 1,8, 220, 18, 151—152/12, 1,5278, 77, —, 1,5, 1,58, 8, 1000, 7,5, 165/24, 1,5183, 84,9, —; *н*-бутил, 1, 1, 8, 550, 12,5, 155—158/10, 1,5290, 75,5, 169, 1, 1, 9, 900, 9,5 170—172/12, 1,5155, 86, 191,5; изобутил, 0,55, 0,5, 0, —, 4(160—170°, 8 *ат*), 153—156/12, —, 46, —, 0,2, 0,24, 37, 220, 16,8, 180—181/24, 1,5150, 30, —; *н*-амил, 1, 1,08, 9, 800, 8, 176—178/12, 1,5180, 70, —, 1, 1,05, 6, 800, 9, 194/24, 1,5128, 79,7, —; изоамил, 0,2, 0,263, 37, 220, 13,5, 170—171/14, 1,5172, 48,3, 168—169, 0,2, 0,24, 37, 220, 14,5, 195/17, —, 76, —; *н*-гексил, 0,11, 0,1, 50, 110, 28,5, 185—186/12, 1,5160, 67, 159, 0,11, 0,1, 50, 110, 24,5, 190/12, 1,5099, 84,3, 152,5; *н*-гептил, 0,11, 0,1, 50, 110, 24,3, 198—200/13, 1,1539, 73,1, 156, 0,11, 0,1, 50, 110, 18,3, 210—214/20, 1,5075, 81, 157; *н*-октил, 0,11, 0,1, 50, 110, 15, 204—206/11, 1,5100, 68,1, 161,5, 0,11, 0,1, 50, 110, 17,3, 212—213/13, 1,5053, 81,3, 134; *н*-нонил, 0,11, 0,1, 50, 110, 21,5, 135—138/0,3, 1,5075, 53,5, 169,5—170, 0,11, 0,1, 50, 110, 24,5, 145—146/0,35, 1,5030, 83,5, 150—151; *н*-додецил, 0,11, 0,1, 50, 100, 17,8, — (т. пл. 36—36,5°), —, 82,7, 115,5, 0,11, 0,1, 50, 110, 20,8, —, (т. пл. 36—36,5), —, 82,2, 120; бензил, 1,03 ($C_6H_5CH_2Cl$), 1, 9, 800, 7,5, 172—176/1,5 (т. пл. 45—46°), 1,5550, 88,4, 176,5, 1,03, 1, 9, 800, 14, 185/1,6 (т. пл. 39—40°), 1,5680, 83, —.

В. Беликов

64406. **Окисление пирокатехина. III. окисление 4-метилпирокатехина. Поспишил, Эттель** (Oxydace pyrokatechinu. III. Oxydace 4-methylpyrokatechinu. Pospíšil Jan, Ettel Viktor), Chem. listy, 1957, 51, № 10, 1880—1884 (чешск.)

4-метилпирокатехин (I) в отличие от пирокатехина (ср. сообщение II, РЖХим, 1958, 46689) окисляется O_2 в щел. среде в продукты, неустановленного строения. При окислении I H_2O_2 в щел. среде получается в небольшом кол-ве 2,5-диокси-1,4-бензохинон наряду с $(COOH)_2$ и CO_2. В условиях окисления 4-метил-1,2-бензохинон и 2-метил-5-окси-1,4-бензохинон, которые могли бы быть промежуточными продуктами при окислении I, мгновенно разлагаются. При окислении I CH_3COOOH образуется β-метилмуконовая к-та в смеси с соответствующим лактоном. Исследованы оптимальные условия окисления I CH_3COOOH и результаты сравнены графически с подобным окислением пирокатехина. По Клемменсену из ванилина получен 4-метил-2-метоксифенол (выход 65,5%, т. кип. 110°/20 *мм*), кипячением 20 час. которого с 40%-ной HBr (к-той) в лед. CH_3COOH получают I, выход 71%, т. пл. 64,5°. I можно выделить также и из фракции буроугольного дегтя с т. кип. 145—148°/20 *мм*. К смеси 3 *г* I, 10 *г* KOH и 6 *мл* H_2O прибавляют по каплям в течение 25 мин. при 40—45° 7 *мл* 40%-ной H_2O_2 и одновременно несколькими порциями присыпают KOH (всего 10 *г*) получают 5% 2,5-диокси-1,4-бензохинона. Окисление I CH_3COOOH проводят аналогично окислению пирокатехина (РЖХим, 1958, 11250). Применены следующие три окислительные смеси: 147,7 *г* уксусного ангидрида (II) + 22,7 *г* 30%-ной H_2O_2 (А); 80,4 *г* II + + 13,6 *г* 50%-ной H_2O_2 (Б); 40,2 *г* II + 8,5 *г* 80%-ной H_2O_2 (В); I прибавляют в виде р-ра в CH_3COOH. Через 20—22 дня отфильтровывают *цис-транс*-β-метилмуконовую к-ту (III), т. пл. 177—178°; диметиловый эфир, т. пл. 38°. Из маточного р-ра после отсасывания III выделяют γ-карбоксиметил-β-метил-Δ^{α}-бутенолид (IV), $C_7H_8O_4$, т. пл. 128° (из этилацетата); сложный метиловый эфир, т. пл. 34° амид, т. пл. 144—145°. При гидрировании III получается β-метиладипиновая к-та, т. пл. 94—95°. Приведены окислительная смесь, выход III + IV в %, выход III + IV в % при добавке солей Mn^{2+}: А, 53,1, 52,8; Б; 47,8, 46,5; В, —, 37,8.

Jaromir Plešek

64407. **Простые α-кетоэфиры. I. Реакция α-феноксиацетофенона с натрием и с амидом натрия. Йейтс, Фарнум, Стаут** (α-Ketoethers. I. The reaction of α-phenoxyacetophenone with sodium and with sodium amide. Yates Peter, Farnum Donald G., Stout George H.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 1, 196—201 (англ.)

Показано, что α-феноксиацетофенон (I) при действии Na или NH_2Na дает 1,2,3-трибензоилпропен (II), способный превращаться в енольную форму $C_6H_5COCH{=}C(COC_6H_5)CH{=}C(OH)C_6H_5$ (IIa). II растворяется в холодном 3%-ном NaOH и выпадает из р-ра при пропускании CO_2. ИК- и УФ-спектры изменяются в зависимости от природы р-рителя и показывают, что отношение **IIa/II** возрастает с повышением полярности р-рителя. Предложен механизм образования **II**: $C_6H_5COC^{-}HOC_6H_5$ (III) + I → $C_6H_5COCH(OC_6H_5)CH_2COC_6H_5$ (IV) + $C_6H_5O^{-}$ (V); IV → $C_6H_5COCH(OC_6H_5)C^{-}HCOC_6H_5$ ⇄ $C_6H_5COCH{=}CHCOC_6H_5$ (VI) + V; III + + VI ⇄ $C_6H_5COCH(OC_6H_5)CH(COC_6H_5)C^{-}HCOC_6H_5$ ⇄ ⇄ $C_6H_5COCH(OC_6H_5)C^{-}(COC_6H_5)CH_2COC_6H_5$ → V + II. 0,37 моля $C_6H_5COCH_2Br$, 90 *мл* эфира и 1 *г* KJ через 18 час. прибавляют за 1,5 часа к кипящей смеси 0,43 *г* фенола, 0,44 моля K_2CO_3 и 110 *мл* эфира и кипятят 5,5 часа; получают I с выходом 76%, т. пл. 73,5—74° (из сп.). При действии Na на I в условиях, описанных ранее (см. Ber., 1902, **35**, 1679) выход II составляет 7,5%; перегонкой продуктов р-ции нерастворимых в щелочи выделяют масло с т. кип. 165°—175°/1,5 *мм*, которое при нагревании с реактивом Жирара Т и лед. CH_3COOH дает $C_6H_5OCH_2CH(C_6H_5)OH$ (VII), т. пл. 62—63,5° (из бзл.-лигр.). К 0,248 моля I в 500 *мл* эфира

прибавляют постепенно при 10° в атмосфере N_2 0,315 моля NH_2Na, по прекращении выделения NH_3 прибавляют 0,08 моля CH_3OH, перемешивают 48 час. при т-ре $\sim 20°$, выливают в воду, эфирный р-р обрабатывают 3%-ным р-ром KOH и подкислением щел. р-ров осаждают II; выход II 48%, т. пл. 122—123° (из сп.). К 0,0024 моля I в 25 *мл* спирта прибавляют водн. р-р 0,0013 моля $NaBH_4$, оставляют на 3,5 часа при т-ре $\sim 20°$, разбавляют водой, отгоняют спирт и извлекают эфиром VII с выходом 82%. При кипячении с 3%-ным р-ром NaOH 1,2,3-трибензоилпропен гидролизуется. При таком гидролизе образуется C_6H_5COOH и ацетофенон. При окислении $KMnO_4$ в ацетоне II дает C_6H_5COOH. К р-ру 0,00466 моля II в 80 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют при 80° в атмосфере N_2 10 *г* Zn-пыли, фильтруют, фильтрат подкисляют и хроматографией выпавшего осадка в C_6H_6-петр. эфире на Al_2O_3 выделяют 2,5-дифенил-3-фенацилфуран (VIII), выход 12%, т. пл. 116,5—117° (из CH_3OH), и 1,2,3-трибензоилпропан (IX), выход 9%, т. пл. 124,5—125° (из бзл.-лигр.). При восстановлении $Na_2S_2O_4$ II дает IX с выходом 85%. К теплому р-ру 20 *мг* IX в 2 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют HCl (к-ту) до помутнения, нагревают 15 мин. при т-ре $\sim 95°$ и выливают на лед; получают VIII с выходом 79%. К р-ру 0,0028 моля II и 1 *мл* лед. CH_3COOH в 20 *мл* абс. спирта прибавляют 1 *мл* гидразина, оставляют на 30 мин. при т-ре $\sim 20°$, охлаждают льдом и отфильтровывают гидразон 4-фенацил-3,6-дифенилпиридазина (X), выход 74%, т. пл. 155—156,5° (из сп.); из фильтрата выделяют изомер X с выходом 20%, т. пл. 143,5—144°. При нагревании с 50%-ной водн. HCl X дает 4-фенацил-3,6-дифенилпиридазин (XI), выход 37%, т. пл. 155—155,5° (из CH_3OH). XI при действии гидразина вновь превращается в X. При окислении $KMnO_4$ в ацетоне X образует C_6H_5COOH и 3,6-дифенил-4,5-1',2'-нафтопиридазин с выходом 23%, т. пл. 179,5—180,5° (из CH_3OH). К 0,04 моля I в 100 *мл* эфира прибавляют при 0° 0,04 моля NH_2Na, по прекращении выделения NH_3 прибавляют 0,04 моля *транс*-1,2-дибензоилэтилена, перемешивают 1 час при т-ре $\sim 20°$, прибавляют 0,04 моля NH_2Na, через 3 часа выливают в воду и подкислением водн. р-ра выделяют II с выходом 45%. Приведены данные по УФ- и ИК-спектрам всех полученных веществ.

П. Аронович

64408. Дифенилтрикетонбензоиновая перегруппировка в кислой среде. Шёнберг, Аззам (Diphenyltriketone-benzion rearrangementi in an acidic medium. Schönberg A., Azzam R. C.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 2, 286—287 (англ.)

Описан метод получения бензоина (I) путем дифенилтрикетонбензоиновой перегруппировки дифенилтрикетона (II). 1 *г* II кипятят 30 мин. с 10 *мл* H_3PO_4 (*d* 1,71) (или разб. H_3PO_4, 1 : 1, или H_2SO_3 1 : 1,7), добавляют 10 *мл* лед. CH_3COOH и кипятят еще 30 мин.; выход I до 55%. Получающийся наряду с I при действии более конц. минер. к-т бензил (III), возможно, образуется не только путем окисления I (причем воздух не принимает участия в окислении, так как III образуется в атмосфере CO_2), но и путем отщепления воды и CO от промежуточно образующейся α-бензоилминдальной к-ты. При кипячении II или дифенилтетракетона с серной, уксусной или азотной кислотой (*d* 1,4) получается только соединение III. Н. Высоцкая

64409. Усовершенствование метода получения октэстрола («октофоллина»). Киприанов Г. И., Куценко Л. М., Ж. прикл. химии, 1958, 31, № 4, 665—667

Установлено, что жидкий рацемат 1,3-ди-(*n*-анизил)-2-этилпентанона (I), образующийся в ходе синтеза 2,4-ди-(*n*-оксифенил)-3-этилгексана («октэстрола») (II) (Stuart A. H. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 729), можно изомеризовать в кристаллический, необходимый для синтеза II, и это дает возможность повысить выход II почти вдвое. К C_2H_5MgBr (из 77 *г* Mg, 383 *г* C_2H_5Br и 1800 *мл* эфира) при 0° прибавляют 317 *г* α-этил-*n*,*n'*-диметоксихалкона (III) в 800 *мл* эфира, через ~ 12 час. при т-ре $\sim 20°$ выливают на смесь льда и HCl (к-та) и полученный продукт (~ 300 *г*) кристаллизуют из 250 *мл* спирта; получают I, выход 37,5%, т. пл. 80—82°. Маточный р-р упаривают, остаток кипятят 3 часа с 36 *г* KOH в 360 *мл* спирта, разбавляют водой, отгоняют спирт, извлекают эфиром и кристаллизуют из спирта. Еще две последовательные обработки продукта KOH позволяют получить кристаллич. рацемат I с общим выходом 73%. При обработке полученного I, как указано в цитированной работе, получают II с выходом 41%, считая на III.

В. Беликов

64410. Одностадийное превращение ацетофенона в бензальдегид. Бойер, Морган (A one-step transformation of acetophenone into benzaldehyde. Boyer J. H., Morgan L. R.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 8, 2020—2021 (англ.)

К предварительно нагретой до 60° смеси 0,05 моля $C_6H_5COCH_3$, 6 *мл* конц. H_2SO_4 и 50 *мл* C_6H_6 или $C_6H_5NO_2$ прибавляют при 75° 0,05 моля алкилазида, разбавляют водой и разгонкой выделяют C_6H_5CHO. Наилучший выход C_6H_5CHO (85%) получается при применении циклогексилазида; при применении *н*-бутил-, *н*-гексил- или *н*-октилазида выход составляет 70—80%. $C_6H_5N_3$ в этой р-ции неактивен. Метильная группа ацетофенона при р-ции превращается в CH_2O, который выделен с выходом 80—85%. Азиды превращаются в соответствующие амины.

В. Беликов

64411. *n*-(*n*-Бензоилбензоил)-бензойная кислота. Зелинский, О'Брайен (*p*-(*p*-benzoylbenzoyl-1)-benzoic acid. Zelinski Robert, O'Brien George), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 4, 641 (англ.)

Окислением 4-$C_6H_5COC_6H_4CH_2C_6H_4COOH$-4 (I), синтезированной р-цией Фриделя — Крафтса, получают 4-$C_6H_5COC_6H_4COC_6H_4COOH$-4 (II). К 0,04 моля 4-$C_6H_5CH_2C_6H_4COOH$ и 0,16 моля $AlCl_3$ в 30 *мл* CS_2 прибавляют 0,05 моля C_6H_5COCl в 30 *мл* CS_2, кипятят 3 часа, гидролизуют льдом и конц. HCl, остаток после перегонки с паром растворяют в щелочи, подкислением выделяют 52% I, т. пл. 181,5—182,5° (из CH_3OH). К кипящему р-ру 3 *г* I в 25 *мл* CH_3COOH за 20 мин. прибавляют 3,5 *г* $Na_2Cr_2O_7$, 5 *мл* воды, 8 *мл* CH_3COOH и 1,7 *мл* конц. H_2SO_4, спустя 45 мин. выливают в воду, выход II 64%, т. пл. 268,5—269,5 (из диоксана).

В. Скородумов

64412. Окисление и характеристика α,α'-дихлор-*n*-ксилола. Бенгелсдорф (Oxidation and characterization of α,α'-dichloro-*p*-xylene. Bengelsdorf Irving S.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 2, 242—246 (англ.)

n-$ClCH_2C_6H_4CH_2Cl$ (I) при окислении разб. HNO_3 при атмосферном давлении дает смесь *n*-$CHOC_6H_4CHO$ (II), *n*-$CHOC_6H_4COOH$ (III) и небольшого кол-ва терефталевой к-ты (IV). Отсутствие *n*-$HOCH_2C_6H_4CH_2OH$ (V) в продуктах р-ции указывает на большую легкость окисления CH_2OH-группы сравнительно с CHO-группой. В р-циях замещения I проявляет более низкую реакционную способность, чем $C_6H_5CH_2Cl$. При действии SO_2Cl_2 на *n*-ксилол в присутствии $(C_6H_5COO)_2$ получают I с выходом 28%, т. пл. 99—99,5° (из сп.), и *n*-$CH_3C_6H_4CH_2Cl$ с выходом 67%, т. кип. 95—97°/20 *мм*. Суспензию 0,02 моля I в 0,2 моля 19%-ной HNO_3 кипятят 6 час. при 104°, охлаждают, фильтруют, фильтрат выпаривают и полученный осадок растворяют совместно с основным осадком в водн. р-ре $NaHCO_3$, выпаривают и из остатка извлекают II эфиром; выход II 70%. Осадок, нерастворимый в эфире, обрабаты-

вают HCl, после чего извлекают эфиром **III** с выходом 23%; остаток представляет собой **IV**, выход 5%. Если I кипятят 8 час. с 50%-ной HNO_3 (мол. отношение $HNO_3 : I = 10$), выход II 2%, **III** 43% и **IV** 49%. Перечисляются в-ва и их т. пл. в °C (испр.): **II**, 115—116; диоксим II, 211,5—212; *п*-$(C_6H_5N{=}CH)_2C_6H_4$, 164—165; *п*-(*п*'-$CH_3C_6H_4N{=}CH)_2C_6H_4$, 190—192; *п*-$(C_6H_5COCH{=}CH)_2C_6H_4$, 197—197,5; *бис-п*-нитрофенилгидразон II, 294—295 (разл.); III, т. размягч. 250°, т. пл. >320°; 2,4-динитрофенилгидразон III, 326—327 (разл.; неиспр.). При р-ции I с некоторыми реагентами получены следующие в-ва (перечисляются реагент, р-ритель, продолжительность кипячения в часах, полученное в-во и его т. пл. в °C): $C_6H_5COONa + KJ$, бутилкарбитол-вода (БВ), 2, дибензоат **V**, 87—88,5 (из сп.); C_6H_5ONa, БВ, 1,67, *п*-$(C_6H_5OCH_2)_2C_6H_4$, 142 (из сп.); тиомочевина + пикриновая к-та, спирт, 1,5, дипикрат α,α'-*п*-ксилол-ди-S-изотиурония, 251—252 (разл.; из водн. сп.-ацетона); Na-соль сахарина + KJ, БВ, 1, N,N-*п*-ксилолсахарин, 315 [из $HCON(CH_3)_2$-сп.]; $NaNO_2$, CH_3OH, 3, *п*-$ClCH_2C_6H_4CH_2OH$, —, (т. кип. 100—130°/0,5 *мм*); $NaNO_2$, CH_3OH, —, *п*-$HOCH_2C_6H_4CHO$, —(*п*-нитрофенилгидразон, т. пл. 189—191°); $H_2O_2 + NaOH$, вода, 12, IV и V, 118—119 (V). Приведены максимумы ИК-спектров производных II—IV. П. Аронович

64413. **Синтез 2,4-дихлорфеноксиацетата. Цой Сам Ер, О Тхэ Хо, Ли Дюн Пхё** Хвахак ка хвакак коноп, Ж. химии и хим. пром-сти, 1958, 2, № 1, 38—42 (кор.; рез. русск.)

2,4-дихлорфенол (I) получают хлорированием при 45—65° в медленном токе Cl_2. Конец р-ции определяют по привесу. При взаимодействии **I**, $ClCH_2COOH$ и 40%-ного р-ра щелочи в течение 5 час. при 40—50°, затем при 70—80°, получают 2,4-дихлорфеноксиуксусную к-ту с выходом 87,3%. В. Беликов

64414. **Реакция Реформатского при синтезе ω,ω-диарилалкановых кислот и родственных соединений. Клемм, Бауэр** (The Reformatsky reaction in syntheses of ω,ω-diarylalkanoic acids and related compounds. Klemm L. H., Bower G. M.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 3, 344—348 (англ.)

При конденсации $(C_6H_5)_2CO$ (I) с $BrCH_2CH{=}CHCOOCH_3$ (II) в присутствии Zn и последующей дегидратации продукта р-ции действием безводн. HCOOH (III) синтезирован $(C_6H_5)_2C{=}CHCH{=}CHCOOCH_3$ (**IV**). Аналогично из метоксипроизводных I и $BrCH_2COOC_2H_5$ (V) последовательно получены $RR'COHCH_2COOC_2H_5$ (VI) и $RR'C{=}CHCOOC_2H_5$ (**VII**). Гидрирование **IV** приводит к $(C_6H_5)_2CH(CH_2)_3COOCH_3$ (**VIII**). При омылении VIII получена $(C_6H_5)_2CH(CH_2)_3COOH$ (**IX**), строение которой доказано ее превращением в 5-фенилбензосуберан (X) по схеме: **IX** → $(C_6H_5)_2CH(CH_2)_3COCl$ (XI) → 9-фенилбензосуберон-5 (**XII**) → **X**. Аналогично из VII последовательно получены $RR'CHCH_2COOC_2H_5$ (XIII) и $RR'CHCH_2COOH$ (**XIV**). Смесь 57 *г* анисовой к-ты, 41 *г* анизола и 540 *г* полифосфорной к-ты (XV) нагревают 2 часа при 70°; получают 4,4'-диметокси-I (XVI), выход 82%, т. пл. 144—146° (из сп.). Аналогично из 25 *г* вератрола, 41 *г* 3,4,5-$(CH_3O)_3C_6H_2COOH$ и 430 *г* XV получают 3,4,5,3',4'-пентаметокси-I (XVII), выход 60%, т. пл. 117—119°. Взаимодействием 10 *г* $C_6H_5CO(CH_2)_3COOH$ с 7,5 *мл* 95%-ного $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ в присутствии 7,5 *г* NaOH и 80 *мл* диэтиленгликоля (Huang-Minlon, J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 2487) получают $C_6H_5(CH_2)_4COOH$ (**XVIII**), выход 90%, т. пл. 56,5—57,5° (из эф.-петр. эф.). К нагретой до т-ры ~ 80° смеси 0,24 моля **XVI**, 0,76 *г-атома* активированного Zn, 400 *мл* C_6H_6 и кристалла J_2 прибавляют при кипении за 30 мин. р-р 0,42 моля **V** в 20 *мл* C_6H_6 и через 15 мин. обрабатывают ~ 200 *мл* 10%-ной CH_3COOH; из органич. слоя выделяют **VI** (R = R' = 4-$CH_3OC_6H_4$) (VIa), выход 69%, т. пл. 92—93° (из сп.-этилацетата). Аналогично получают **VI** (R = C_6H_5, R' = 4-$CH_3OC_6H_4$) (**VIб**), выход 78%, т. пл. 79—80° (из сп.-этилацетата). К теплому р-ру 14,4 *г* **VIa** в 140 *мл* абс. C_6H_6 прибавляют 20 *мл* III, кипятят 5 мин. и упаривают; получаемый таким образом **VII** (R = R' = 4-$CH_3OC_6H_4$) (**VIIa**) без очистки гидрируют 30 мин. в 90 *мл* лед. CH_3COOH над 2,5 *г* 5%-ного Pd/C при 3,5—4 *ат*; получают **XIII** (R = R' = 4-$CH_3OC_6H_4$) (**XIIIa**), выход 83%, т. пл. 49,5—50,5° (из сп.). Смесь **VIIa** или **XIIIa** с 3%-ным р-ром KOH в 75%-ном спирте кипятят 1 час, упаривают и подкисляют разб. HCl; получают соответственно $(4\text{-}CH_3OC_6H_4)_2C{=}CHCOOH$, выход 95%, т. пл. 146,5—147,5° (из водн. CH_3OH), и **XIV** (R = R' = 4-$CH_3OC_6H_4$) (**XIVa**), выход 97%, т. пл. 138,5—139,5° (из абс. сп.). Аналогично указанному для **VIa, VIIa, XIIIa** и **XIVa** из **XVII** с **V**, из 3-метокси-I с **V** и из **VIб** без выделения некоторых промежуточных соединений получают: **XIII** [R = 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3$, R' = 3,4,5-$(CH_3O)_3C_6H_2$], выход 59%, т. пл. 81,5—82,5° (из абс. сп.); **XIV** [R = 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3$, R' = 3,4,5-$(CH_3O)_3C_6H_2$], выход 98%, т. пл. 128,5—130° (из бзл.-гексана); **XIV** (R = C_6H_5, R' = 3-$CH_3OC_6H_4$), выход 88%, т. пл. 99—100°; **XIV** (R = C_6H_5, R' = 4-$CH_3OC_6H_4$), выход 86%, т. пл. 120—122°. К смеси 0,11 моля **I**, 0,067 *г-атома* Zn, 55 *мл* абс. C_6H_6, 35 *мл* абс. эфира и кристалла J_2 прибавляют за 1 час р-р 0,056 моля **II** в 25 *мл* C_6H_6, вносят еще 2 *г* Zn, кипятят 2 часа, обрабатывают 45 *мл* 2 н. CH_3COOH, органич. слой промывают 5%-ным р-ром $NaHCO_3$ и водой, высушивают, упаривают и к остатку прибавляют за 15 мин. 2-кратный объем **III**; получают **IV**, выход 38%, т. пл. 86—87° (из CH_3OH). Р-р 15 *г* **IV** в 150 *мл* лед. CH_3COOH гидрируют 10 мин. над 3 *г* 5%-ного Pd/C при 3,5—4 *ат*; получают **VIII**, выход 97%, т. кип. 145—150°/0,5 *мм*. При кипячении (2 часа) **IV** и **VIII** с 2%-ным KOH в CH_3OH получают соответственно $(C_6H_5)_2C{=}CHCH{=}CHCOOH$, выход ~ 100%, т. пл. 190—191° (из толуола), и **IX**, выход ~ 100%, т. пл. 92,5—93,5° (из 60%-ного сп.). К кипящей смеси 2,7 *г* $AlCl_3$ и 750 *мл* CS_2 прибавляют за 10 мин. р-р **XI** (приготовленного из 0,039 моля **IX** и 8 *мл* $SOCl_2$) в 250 *мл* CS_2, вносят с интервалами в 3 часа 8,1 *г* (2,7 *г* × 3) $AlCl_3$, обрабатывают через 12 час. водой и фильтруют; из органич. слоя выделяют **XII**, выход 59%, т. кип. 190—200°/0,5 *мм*, т. пл. 71—71,5° (из водн. сп.); оксим, т. пл. 152,5—153,5° (из бзл.-петр. эф.). Смесь 0,01 моля **XII**, 0,02 моля $HCOOC_2H_5$, 0,02 моля NaH и небольшого кол-ва абс. C_6H_6 нагревают в атмосфере N_2, прибавляют 10 *мл* C_6H_6, размешивают 1,5 часа при 50°, обрабатывают последовательно 3 *мл* лед. CH_3COOH и 30 *мл* воды, бензольный слой промывают водой и извлекают 100 *мл* 10%-ного р-ра Na_2CO_3; при подкислении щел. вытяжки получают 6-оксиметилен-XII, выход 2,1 *г*, т. пл. 102—102,5° (из этилацетата и бзл.-петр. эф.). Реакционную смесь, получаемую при восстановлении 2 *г* **XII** (как указано при получении **XVIII**), извлекают C_6H_6; получают **X**, выход 64%, т. кип. 149—150°/2 *мм*, т. пл. 41—45°. Последний синтезирован также следующим образом: к гриньяровскому р-ру, полученному из 15 ммолей C_6H_5Br и 16 *мг-атома* Mg в 75 *мл* эфира, прибавляют р-р 8,5 ммолей бензосуберона-5 (полученного циклизацией **XVIII** при помощи **XV**) в 20 *мл* эфира, размешивают 30 мин., кипятят 1 час и реакционную смесь подвергают гидролизу и дегидратации (РЖХим, 1956, 3732); получают непредельное соединение (вероятно, 5-фенилбензосуберен-5), выход 44%, т. кип. 115—135°; гидрирование 0,9 *г* последнего в 25 *мл* лед. CH_3COOH над 0,1 *г* Pt (из PtO_2) при 4 *ат* в течение 2 час. приводит к X, выход 62%. Ввиду того, что р-ция между II и метоксипроизводными I не приводит к положительному результату $(4\text{-}CH_3OC_6H_4)_2CH(CH_2)_3COOH$ (XIX) синтезирована описанным ниже способом. К суспензии

0,087 моля $LiAlH_4$ в 400 *мл* абс. эфира прибавляют при кипении р-р 0,092 моля **XIIIа** в 110 *мл* эфира, кипятят 1 час и обрабатывают последовательно этилацетатом и 200 *мл* 3 н. HCl; получают $(4\text{-}CH_3OC_6H_4)_2CHCH_2CH_2OH$ (**XX**), выход 85%, т. пл. 54—55° (из эф.); 3,5-динитробензоат, т. пл. 116—117° (из бзл.-петр. эф.). К р-ру 0,2 моля **XX** в 250 *мл* CCl_4 прибавляют при т-ре —5° за 2 мин. 0,1 моля PBr_3, размешивают 30 мин., оставляют на ~ 12 час. при т-ре ~ 20°, нагревают 20 мин. при 50°, обрабатывают водой, органич. слой упаривают, остаток растворяют в 200 *мл* абс. спирта, добавляют 20 *мл* C_6H_6, отгоняют до 78° в парах, остаток прибавляют к р-ру, приготовленному из 0,2 *г-атома* Na, 350 *мл* абс. спирта и 0,2 моля $CH_2(COOC_2H_5)_2$, кипятят 5 час., декантируют, р-р обрабатывают 28 *г* KOH в 100 *мл* воды, кипятят 2 часа, упаривают, разбавляют водой, промывают эфиром и подкисляют; получаемый при этом маслообразный продукт вероятно, $(4\text{-}CH_3OC_6H_4)_2CHCH_2CH_2CH(COOH)_2$, перегоняют при 240—270° и давлении 1 *мм*; получают **XIX** с выходом 31%, т-ра плавления 103,5—104° (из этилацетата).

А. Травин

64415. Новый эстрогенный эфир «ластрадо»: ди-(β-фенилпропионовый)-эфир диэтилстильбэстрола. Виларроя Бульто, Парес, Марти (Un nuevo ester estrogenico «lastrado»: el di (β-fenil-propionil)-ester del dietilestilbestrol. Vilarroya T., Bulto I., Pares J., Marti M.), Farmaco. Ed. scient., 1958, 13, № 3, 227—230 (исп.; рез. англ.)

С целью получения производного диэтилстильбэстрола (**I**) с более продолжительным действием синтезирован *бис*-β-фенилпропионовый эфир диэтилстильбэстрола (**II**). К р-ру 0,44 моля **I** в 1180 *мл* пиридина при 0° за 45—60 мин. прибавляют 1,25 моля хлорангидрида β-фенилпропионовой к-ты (**III** к-та), через 25 час. нагревают 45 мин. на водяной бане, разбавляют смесью р-ра 492 *мл* конц. H_2SO_4 в 508 *мл* дистил. воды и 500 *г* льда из дистил. воды, фильтруют, промывают смесью эфира и CH_3OH (1 : 1) и получают **II** с выходом 90%, т. пл. 119—121° (из CH_3OH). Описан способ колич. определения **II** путем выделения **III** после гидролиза.

В. Беликов

64416. Синтез амидинов салициловой кислоты. Либерман, Цацас, Делаби (Synthèse d'amidines de l'acide salicylique. Liberman Samuel, Tsatsas Georges, Delaby Raymond), Bull. Soc. chim. France, 1958, № 2, 185—187 (франц.)

С целью изучения связи между строения и фармакодинамич. активностью синтезированы структурно родственные амидам салициловой к-ты (**I** к-та) $o\text{-}HOC_6H_4C(NHC_6H_4R){=}NH$ (**II**) сплавлением $RC_6H_4NH_2$ (**III**) с нитрилом **I** (**IV**) в присутствии $AlCl_3$ по измененному методу (Oxley P. и др., J. Chem. Soc., 1946, 147; 1947, 1110; 1949, 449, 3043). При действии в аналогичных условиях $C_6H_5NHCH_3$ на **IV** вместо ожидаемого $o\text{-}OHC_6H_4C({=}NH)N(CH_3)C_6H_5$ получен с незначительным выходом **II** (R = H) (**IIа**). Также при попытке получить $o\text{-}CH_3OCOC_6H_4C(NHC_6H_5){=}NH$ нагреванием **III** (R = H) (**IIIа**) с $o\text{-}CH_3OCOC_6H_4CN$ (**V**) были выделены **IIа** и в-во $C_{13}H_{12}ON_2$ неустановленного строения, т. пл. 110°. **V** синтезирован кипячением 2,5 часа $o\text{-}HOC_6H_4CH{=}NOH$ (**VI**) с $(CH_3CO)_2O$; выход 86%, т. кип. 140°/17 *мм*. **IV**, выход 90% и т. пл. 95°, получен из **VI** кипячением с $(CH_3CO)_2O$ и последующим нагреванием с 10%-ным KOH. **VI**, выход 99%, т. пл. 57°, получен по методу, известному ранее (Vogel, Pract. Organ. Chem., 1951, 2, 832—833), но в присутствии 20%-ного K_2CO_3. К нагретой до 100° смеси 3 *г* **IV** и 3,5 *г* **IIIа** добавляли постепенно 8,11 *г* $AlCl_3$, растворяли в кипящей воде, экстрагировали эфиром **IIа**, выход 67%, т. пл. 159° (из бзл.). **IIа**, выход 49%, получен также нагреванием 1 моля **IV** с 1,2 моля бензолсульфоната анилина 2 часа при 150°; **IIа** · HBr, т. пл. 214° (разл.). Аналогично из **IV** и **III** получены **II** [приведены R, выход в % и т. пл. в °C (из бзл., после возгонки)]: *n*-CH_3, 86, 147, бромгидрат, т. пл. 200° (разл.); *o*-CH_3, 32, 122; *n*-CH_3O (очищен хроматографированием над Al_2O_3), 6, 164. Синтезированы также $o\text{-}OHC_6H_4CONHC_6H_4R$; приведены R, выход в %, т. пл. в °C: H, 73, 136; *n*-CH_3, 70, 157; *o*-CH_3, 62, 146; *n*-CH_3O, 81, 159.

Г. Крюкова

64417. Реакция Бирнбаума — Симонини некоторых производных феноксиуксусных кислот. Экштейн, Микульский, Собутка (Über die Birnbaum-Simonini-Reaktion einiger Phenoxyessigsäure Derivate. Eckstein Z., Mikulski J., Sobótka W.), Bull. Acad. polon. sci., 1957, Cl. 3, 5, № 11, 1085—1090, LXXXIX (нем.; рез. русск.)

Изучена р-ция Ag-солей 2,4-(**I**) и 2,5-(**II**)-дихлор-, 2,4,5-(**III**) и 2,4,6-(**IV**)-трихлор-, 2,4-дихлор-5-нитро-(**V**), 2,5-дихлор-4-нитро-(**VI**), 2-метил-4,6-дихлор-(**VII**), 2,5-дихлор-4-бром-(**VIII**), 2,4-дибром-(**IX**), 2,4-дибром-5-нитро-(**X**), 2-метил-4,6-дибром-(**XI**), 2-метил-4-хлор (**XII**) и 2-метил-4-хлор-5,6-динитро-(**XIII**)-феноксиуксусных к-т (полученных осаждением водн. р-ров Na-солей этих к-т р-ром $AgNO_3$) с Br_2 (избыток 30%) в CCl_4. Из **I** и **III**—**XI** получены эфиры общей ф-лы $ROCH_2COOCH_2OR$ (**XIV а—к**) [перечисляются в-во, исходная соль, выход в %, т. пл. в °C (р-ритель)]: **XIVа, I**, 64,3, 114—115 (—); **XIVб, III**, 51,7, 146—147 (—); **XIVв, IV**, 63,2, 154—155 (—); **XIVг, V**, 76, 133,5—134 (из CCl_4); **XIVд, VI**, 93, 150,5—151 (из CCl_4-хлф.); **XIVе, VII**, 66,5, 150—151 (из CCl_4); **XIVж, VIII**, 83, 157,5—158 (из CCl_4); **XIVз, IX**, 66,4, 133 (из CCl_4); **XIVи, X**, 46,4, 179—180 (из бзл.); **XIVк, XI**, 49,5, 175—176 (из хлф.-петр. эф.). **II** дает 2,5-дихлор-4-бромфеноксиуксусную к-ту, а **XII** и **XIII** свободные неизмененные исходные к-ты. **XIV** расщепляются HCl описанным ранее методом (РЖХим, 1957, 37540), с образованием CH_2O (с выходом 90—100%), соответствующего замещ. фенола и феноксиуксусной к-ты. Оспаривается гипотеза Схота и Классенса (РЖХим, 1957, 23809) о механизме ростового действия феноксиуксусных к-т. Некоторые **XIV** обладают акарицидным действием.

А. Сергеев

64418. О реакции присоединения нитроалканов к бензальацетону. Новиков С. С., Корсакова И. С., Яцковская М. А., Докл. АН СССР, 1958, 118, № 5, 954—956

При присоединении $CH_3CH_2NO_2$, $CH_3CH(NO_2)_2$, $CH_2(NO_2)_2$ и $CH(NO_2)_3$ к $C_6H_5CH{=}CHCOCH_3$ (**I**) получены 2-нитро-3-фенилгексанон-5 (**II**), 2,2-динитро-3-фенилгексанон-5 (**III**), 1,1-динитро-2-фенилпентанон-4 (**IV**) и 1,1,1-тринитро-2-фенилпентанон-4 (**V**). Смесь 0,1 моля $CH_3CH_2NO_2$, 25 *мл* спирта, 0,01 моля спирт. р-ра $C_6H_5N(CH_3)_3OC_2H_5$ и 0,1 моля **I** кипятят 10—12 час., упаривают и перегоняют, получают 2,2 *г* (неочищ.) **II**, т. кип. 137°/3 *мм*; аналогично из 0,06 моля $CH_3CH(NO_2)_2$ получают 0,5 *г* **III**, т. пл. 103° (из сп.); динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 143°; выход **IV** 60%, т. пл. 94° (из сп.). К 0,1 моля $CH(NO_2)_3$ в 45 *мл* спирта постепенно прибавляют 0,1 моля расплавленного **I**, нагревают 1,5 часа при 70° и получают **V**, выход 80%, т. пл. 91° (из сп.); ДНФГ, т. пл. 160°.

В. Беликов

64419. Нитрозодекарбоксилирование. Генри (Nitrosodecarboxylation. Henry Ronald A.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 4, 648—650 (англ.)

При действии $NaNO_2$ (**I**) на $2\text{-}HOC_6H_4COOH$ (**II**) и ее замещ. в результате электрофильной атаки NO^+ на C-атом, связанный с COOH-группой, образуется 2-нитрозофенол (**III**) и выделяется CO_2. Избыток **I** окисляет **III** до $2\text{-}NO_2C_6H_4OH$ (**IV**). Предложенный механизм подтверждается образованием $2\text{-}NO_2\text{-}6\text{-}$

$CH_3C_6H_3OH$ (V) из 2-HO-3-$CH_3C_6H_3COOH$ (**VI**) и 2-NO_2-5-$CH_3C_6H_3OH$ (**VII**) из 2-HO-4-$CH_3C_6H_3COOH$ (**VIII**). В случае VI выделяют только **V**. 4-HOC_6H_4COOH (IX) при действии I также частично декарбоксилируется, давая (после окисления) ~ 6% 4-$NO_2C_6H_4OH$ (X). При действии I на 2,4-$(HO)_2C_6H_3COOH$ или 3-NO_2-4-HOC_6H_3COOH выделяется CO_2, но, кроме смол и исходных к-т, выделить ничего не удается. В случае 2-HO-3-$NO_2C_6H_3COOH$, 2-HO-5-$NO_2C_6H_3COOH$, 2-HO-3,5-$(NO_2)_2$-C_6H_2COOH и 4-HO-3,5-$(NO_2)_2C_6H_2COOH$ имеет место выделение окислов азота и при подкислении р-ра получаются исходные к-ты. Простейшие нитрозофенолы выделить не удается, но из 3,5-Br_2-4-HOC_6H_2-COOH (XI) можно с колич. выходом получить 2,6-Br_2-4-NOC_6H_2OH (XII). 3,5-Br_2-2-HOC_6H_2COOH не декарбоксилируется действием I. 2-$HOC_6H_4COOCH_3$ (**XIII**) с I дает $(3\text{-}CH_3OOC\text{-}4\text{-}HOC_6H_3N=)_2$ (**XIV**), который омыляется NaOH до 5,5′-азосалициловой к-ты (**XV**). 0,2 моля II, 14 *г* **I** и 250 *мл* воды оставляют при ~ 20° на 5 час., оттоняют с паром 0,53 *г* **IV**. Из тех же кол-в реагентов в 200 *мл* 25%-ного спирта (6,5 часа) получают 0,8 *г* **IV**. 0,2 моля **VI**, 0,2 моля I и 200 *мл* воды (атмосфера N_2) размешивают 4 часа при ~ 20°, нагревают 45 мин. до кипения, отгоняют с паром, выделяют 10,7% **V**, т. пл. 71—72° (из водн. сп.). При аналогичном опыте с **VIII** перегонкой с паром выделяют 1 *г* **VII**, т. пл. 55—56°. Дополнительной перегонкой с паром из подкисленного р-ра получают еще 0,3 *г* **VII**. Маточные р-ры охлаждают до 0°, отделяют 19,4 *г* **VI**, р-р извлекают CH_2Cl_2, окисляют CF_3COOOH (XVI), выделяют 0,2 *г* **VII**. Из 0,1 моля 2-HO-5-$CH_3C_6H_3COOH$ аналогично получают 0,4 *г* 2-NO_2-4-$CH_3C_6H_3OH$, т. пл. 32—33°. 0,05 моля **IX** и 3,5 *г* **I** в 50 *мл* воды нагревают 10 мин. при 48—52°; после выделения CO_2 охлаждают до 15°, подкисляют 4 *мл* конц. HCl, немедленно извлекают CH_2Cl_2 (3 × 25 *мл*), экстракт окисляют по ранее предложенному методу (РЖХим, 1955, 23798, 23799), выделяют 6,5% **X**, т. пл. 112—113,5°. К 2,96 *г* **XI** в 25 *мл* спирта и 15 *мл* воды прибавляют 0,7 *г* I (выделяется CO_2), оставляют на ~ 12 час. при ~ 20°, нагревают 10 мин. при ~ 100°, охлаждают до 5°, подкисляют 1 *мл* конц. HCl,разбавляют маточный р-р водой, выделяют 2,29 *г* **XII**, т. разл. 168—169°. Окислением **XII** в CH_2Cl_2 при помощи XVI получают 2,6-Br_2-4-$NO_2C_6H_2OH$, т. п.л 142° (из сп.). 0,2 моля XIII, 14 *г* **I**, 500 *мл* спирта и 400 *мл* воды оставляют при ~ 20° на 2,5 месяца, выделяется 1,3 *г* **XIV**, т. пл. 227—229° (из сп.). 0,3 *г* **XIV** и 50 *мл* 0,1 н. NaOH нагревают 1 час при ~ 100°, CH_3COOH выделяют XV, частично возгоняющуюся при 290—295°. Из Ag-соли заведомой **XV** и CH_3J получают эфир, который частично плавится при 183—184°, затем при 215—220°, но по УФ- и ИК-спектрам полностью идентичен XIV.

В. Скородумов

64420. **Аналгетики. Часть II. Некоторые арилоксиалкилоксаалкиламины Петров, Стивенсон, Томас, Уайлд** (Analgesics. Part II. Some aryloxyalkyl oxaalkylamines. Petrow V., Stephenson O., Thomas A. J., Wild A. M.), J. Pharmacy and Pharmacol., 1958, 10, № 2, 86—95 (англ.)

В продолжение предыдущих работ синтезирован ряд структурных аналогов арилоксипропаналкиламинов (см. РЖХим, 1958, 1266, 60927), в которых арил и аминогруппа связаны с остатками глицерина и этиленгликоля: $ArOCH_2CHONCH_2OCHRR'$ (**I**) (где всюду а $Ar = C_6H_5$, б $Ar = o\text{-}CH_3C_6H_4$), $RC_6H_4N(R')CH_2CHONCH_2$-$OCHR''CH(OH)R'''$ (II), $o\text{-}CH_3C_6H_4OCH_2CH_2O(CH_2)_nR$ (III) и $ArOCH_2C{\equiv}CCH_2R$ (**IV**). 30 *г* 3-фенокси-1,2-эпоксипропана (V) кипятили 20 час. с 25,8 *г* N-оксиэтилпиперидина в 100 *мл* C_6H_6 и экстрагировали 1 н. HCl **Iа**, R = H, $R' = CH_2NC_5H_{10}$, т. кип. 150°/0,1 *мм*; аналогично из V и $CH_2{=}CHCH_2OH$ получен **Iа**, R = H, $R' = CHCH_2$ т. кип. 110°/0,05 *мм*, который действием C_6H_5COOOH (**VI**) превращен в **Iа**, R = H, R′ = эпоксиэтиленил, т. кип. 140°/0,4 *мм*. Аналогично получены **Iб**, R = H, $R' = CH_2NC_5H_{10}$, т. кип. 160°/0,1 *мм*, и **Iб**, R = H, $R' = CH{=}CH_2$ (**VII**), т. кип. 130—132°/1,2 *мм*, 113°/0,1 *мм*; **VII** (97,8 *г*) получен также нагреванием (8 час., ~ 100°) 100 *г* $o\text{-}CH_3C_6H_4OCH_2CHONCH_2Cl$, 232 *г* $CH_2{=}CHCH_2OH$ и 33,6 *г* KOH. 63 *г* **VII** окислили 39,15 *г* **VI** в 1 *л* C_6H_6 (2 дня 0°, затем 2 дня 20°); перегонкой выделено 37,7 *г* (неочищ.) **Iб**, R = H, R′ = эпоксиэтиленил, т. кип. 144°/0,4 *мм*; последний кипячением 5 час. с $NH(C_2H_5)_2$ превращен в **Iб**, R = H, $R' = CHONCH_2N(C_2H_5)_2$, т. кип. 174°/0,3 *мм*; аналогично получен **Iб**, R = H, $R' = CHONCH_2NC_5H_{10}$, т. кип. 194°/0,4 *мм*. 82 *г* 3-*о*-толокси-1,2-эпоксипропана нагревали 20 час., (100°) с 166 *г* $CH_2ClCHONCH_2OH$ и 2 *мл* конц. H_2SO_4; перегонкой выделен **Iб**, $R = CH_2Cl$, $R' = CH_2OCH_2CHONCH_2OC_6H_4CH_3\text{-}o$, т. кип. 270°/0,5 *мм*, и $o\text{-}CH_3C_6H_4OCH_2CHONCH_2OCH_2CHONCH_2Cl$ (возможно, с примесью $o\text{-}CH_3C_6H_4OCH_2CHONCH_2OCH(CH_2Cl)CH_2OH$, т. кип. 176°/0,4 *мм*. Кипячением 6 час. 123 *г* *п*-анизидина (**VIII**), 77 *г* $ClCH_2OHONCH_2OCH_2CH_2OH$ (**IX**) и 31,8 *г* безводн. Na_2CO_3 (**X**) в 0,5 *мл* спирта с последующей упаркой, добавлением воды и экстракцией $CHCl_3$ получено 44 *г* **II**, $R = n\text{-}CH_3O$, R′ = R″ = R‴ = H, т. кип. 190—200°/0,4 *мм*, т. пл. 65—67°. Кипячением 5 час. 6 *г* последнего в 100 *мл* CH_3OH с 4,3 *г* CH_3J и 2,7 *г* **X** получен **II**, $R = n\text{-}CH_3O$, $R' = CH_3$, R″ = R‴ = =H, т. кип. 180°/0,1 *мм*. Аналогично из **IX** и аминов получены II (приведены R, R′, R″, R‴, выход в %; т. кип. в °C/*мм* и т. пл. в °C): $n\text{-}CH_3O$, C_2H_5, H, H, —, 185/0,1, —; $n\text{-}C_2H_5O$, H, H, H, (**XI**), 62, 220/0,4, 70—72, пикрат (ПК), т. пл. 127—128°; $n\text{-}C_3H_7O$, H, H, H, 61, 192—198/0,1, 71—73; $n\text{-}C_4H_9O$, H, H, H, —, 195—200/0,4, 69—71; $o\text{-}C_2H_5O$, H, H, H, —, 182—186/0,4, 57—58. Получены также N-(2,6-диокси-4-оксагексил)-морфолин, т. кип. 144°/0,5 *мм*, N-(2,6-диокси-4-оксагексил)-Δ^3-пиперидеин, т. кип. 140°/0,3 *мм*, и N-(2,6-диокси-4-оксагексил)-пирролидин, т. кип. 118°/0,1 *мм*. Кипячением **XI** 10 час. с C_2H_5J получен **II**, $R = n\text{-}C_2H_5O$, $R' = C_2H_5$ R″ = R‴ = H, т. кип. 180°/0,3 *мм*. Кипячением 3 часа 19,85 *г* KCl (где $X = CH_2CHONCH_2OCH_2$-$CH_2OCH_2CH_2OH$) с 27,4 *г* *п*-фенетидина (**XII**) и 5,6 *г* KOH в 30 *мл* CH_3OH получено 16,5 *г* $n\text{-}C_2H_5OC_6H_4NHX$, т. кип. 220°/0,5 *мм*; ПК, т. пл. 120—121°. Аналогично из 50,6 *г* $ClCH_2CHONCH_2OCH_2CHONCH_3$ (**XIII**) в 125 *мл* спирта, 82,2 *г* **XII** и 21 *г* **X** (кипячение 8 час.) получено 21 *г* (неочищ.), по-видимому, **II**, $R = n\text{-}C_2H_5O$, R′ = R″ = H, $R''' = CH_3$, т. пл. 102—104°; ПК, т. пл. 130—132°; из маточного р-ра выделено также ~ 12,5 *г*, по-видимому, **II**, $R = n\text{-}C_2H_5O$, R′ = R‴ = H, $R'' = CH_3$, т. кип. 210°/0,8 *мм*, т. пл. 54—56°. Аналогично из **XIII**, **VIII** в CH_3OH и KOH получен, по-видимому, **II**, $R = n\text{-}CH_3O$, R′ = R″ = H, $R''' = CH_3$, т. пл. 92—93°, ПК, т. пл. 134—136°, и **II**, $R = n\text{-}CH_3O$, R′ = R‴ = H, $R'' = CH_3$, т. пл. 64—66°, ПК, т. пл. 125—126°. Кипячением 6 час. $(ClCH_2CH_2)_2O$ (**XIV**), **XII** и KOH в 50%-ном спирте получен N-*п*-этоксифенилморфолин, т. кип. 120°/0,5 *мм*, т. пл. 75—76°; хлоргидрат (ХГ), т. пл. 170—171°. 108 *г* *о*-крезола, 143 *г* **XIV**, 40 *г* NaOH в 500 *мл* спирта и 40 *мл* воды кипятили 5 час., оттоняли спирт, добавили воду и экстратировали $CHCl_3$; перегонкой вытяжки выделены III R = Cl, *n* = 2, т. кип. 92°/0,3 *мм* и **III** $R = o\text{-}CH_3C_6H_4$; *n* = 2, т. кип. 156°/0,3 *мм*. Аналогично нагреванием 10 час. (100°) 21,45 *г* первого с 25,5 *г* пиперидина получены 25,5 *г* **III**, R = N-пиперидил, *n* = 2, т. кип. 132°/0,3 *мм*, ПК, т. пл. 77—78°. **III**, R = N-пирролидил, *n* = 2, т. кип. 122°/0,3 *мм*; **III**, R = N-Δ^3-пиперидеил, *n* = 2, т. кип. 138°/0,3 *мм*, ПК, т. пл. 92—94°. Кипячением 6 час. 15 *г* 1,2-эпокси-6-*о*-толокси-4-оксагексана (**XV**) в 20 *мл* C_6H_6 с 7,2 *г* YH (где Y = N-Δ^3-пипери-

деил) с последующей перегонкой получен III, R = $CHONCH_2Y$, n = 1, т. кип. 162°/0,3 *мм*; ХГ · 0,5 H_2O, т. пл. 50—60°; ПК, т. пл. 81—83°. Кипячением 8 час. 18,3 *г* 3,4,5-$(CH_3O)_3C_6H_2NH_2$ с 7,4 *г* 2,3-эпоксипропанола в 40 *мл* спирта получен $CH_2OHCHOHCH_2NHC_6H_2(OCH_3)_3$-3,4,5, т. кип. 210°/0,2 *мм*; ХГ, т. пл. 148—150°. Кипячением 30 мин. 172 *г* *о*-крезола, 172 *г* $ClCH_2C\equiv CCH_2Cl$ и 75 *г* KOH в 550 *мл* *изо*-C_3H_7OH получен **IVб**, R = Cl, т. кип. 110°/0,3 *мм*. Из 24 *г* **IVa**, R = Cl, и 36 *мл* $(C_2H_5)_2NH$ (30 мин., 100°) получен **IVa**, R = $N(CH_3)_2$, т. кип. 110—115°/0,2 *мм*; ХГ, т. пл. 138—139°. Приведены R, т. кип. в °C/*мм* и т. пл. ХГ в °C **IVб**; $N(C_2H_5)_2$, 126—128/0,6, 116—117; Δ^3-пиперидеил, 130/0,5 126—127. 152 *г* *о*-$CH_3C_6H_4OCH_2CH_2OH$ (**XVI**), 31 *г* 1,2-эпокси-3-хлорпропана (**XVII**) и 2 *г* полифосфорной к-ты кипятили 20 час.; выделен $ClCH_2CHOHCH_2OCH_2CH_2OC_6H_4CH_3$-*о*, т. кип. 136°/0,5 *мм*. 88,7 *г* **XVI**, CH_3ONa (из 13,4 *г* Na и 200 *мл* CH_3OH) кипятили несколько минут, упаривали в вакууме, остаток в 300 *мл* C_6H_6 кипятили 8 час. с 64,8 *г* **XVII**, выливали в воду и подкисляли; выделяли **XV** (31,2 *г*, т. кип. 100°/0,05 *мм*) и значительное кол-во (*о*-$CH_3C_6H_4OCH_2CH_2OCH_2)_2CHOH$, т. кип. 210°/0,07 *мм*.

Г. Крюкова

64421. Аналгетики. Часть III. Производные салициламида. Петров, Стивенсон (Analgesics, Part III. Salicylamide derivatives. Petrow V., Stephenson O.), J. Pharmacy and Pharmacol., 1958, **10**, № 2, 96—102 (англ.)

Для фармакологич. испытаний синтезированы производные *о*-OHC_6H_4COR (**I**) (см. РЖХим, 1958, 60927): *о*-$R'COC_6H_4OCH_2CHOHCH_2R$ (**II**), *о*-$RC_6H_4OCH_2CH(OH)CH_2OC_6H_4R$-*о*- (**III**) и 1,4-(*о*-$R_2NCOC_6H_4OCH_2CHOHCH_2)_2$-$C_4H_8N_2$ (**IV**) (где $C_4H_8N_2$ = N,N′-пиперазино), 4,8 *г* 3-(*о*-карбаминофенокси)-1,2-эпоксипропана (**V**) в 30 *мл* C_6H_6 кипятили 30 мин. с 2,5 *мл* пиперидина (**VI**); петр. эфиром выделяли 5,5 *г* **II**, R = пиперидил, R′ = NH_2, т. пл. 167—168°; хлоргидрат · $2H_2O$, т. пл. 140—150°. Кипячением 5 час. 15,5 *г* **V** с 8,8 *г* сукцинимида в 30 *мл* спирта + 5 капель пиридина (**VII**) получено 22 *г* **II**, R = сукцинимидил, R′ = H (**IIa**), т. пл. 175—177°. Аналогично получен **II**, R = фталимидил, R′ = H (**IIб**, т. пл. 183°. 18 *г* **IIa** в 50 *мл* спирта кипятили 12 час. с 50 *мл* конц. HCl; упаривали в вакууме, водн. р-р остатка промыли этилацетатом и выделили **II**, R = $NH_2 \cdot HCl$, R′ = OH, т. пл. 150—154°. 23 *г* **IIб** кипятили 1 час с 8,5 *г* 50%-ного N_2H_4 в 250 *мл* спирта; полученный промежуточный $C_{18}H_{20}O_5N_4$, т. пл. 201—202°, кипятили несколько минут с 9 *мл* конц. HCl, и 250 *мл* спирта, получили 12 *г* **II**, R = $NH_2 \cdot HCl$, R′ = NH_2, т. пл. 162—166°, бензоат, т. пл. 162—163°. 20,6 *г* **I**, R = NHC_2H_5, 9,2 *г* 2,3-эпоксипропанола (**VIII**) и 1 каплю **VII** нагревали 6 час. при 100° и 1 час при 140° и отгоняли 18,5 *г* **II**, R = OH, R′ = NHC_2H_5, т. кип. 215°/0,1 *мм*. Аналогично (16 час., ~ 100°) из 38 *г* **I**, R = OCH_3 (**Ia**), 18,5 *г* **VIII** (+3 капли **VII**) получено 18 *г* **II**, R = H, R′ = OCH_3, т. кип. 160°/0,5 *мм*. 152 *г* **Ia**, 278 *г* 1-хлор-2,3-эпоксипропана (**IX**) и 4 *г* **VI** · HCl нагревали 24 часа при 100°, упаривали при 100°/1 *мм*, р-р остатка в $CHCl_3$ промывали 1 мин. 20 *мл* конц. HCl; получен **II**, R = Cl, R′ = OCH_3, выход 106,5 *г* т. кип. 128°/0,1 *мм*. 65 *г* **I**, R = $N(C_2H_5)_2$ (**Iб**), размешивали 22 часа при т-ре < 20° с 185 *г* **IX** и 13,4 *г* NaOH в 0,2 *л* воды и экстрагировали $CHCl_3$; получены **II**, R = OH, R′ = $N(C_2H_5)_2$ (**IIв**), т. кип. 180°/0,3 *мм*, и 3-(*о*-диэтиламинокарбофенокси)-1,2-эпоксипропан, т. кип. 154°/0,3 *мм*. Приведены R,R′ в **II** и т. кип. в °C/*мм*: OH, $N(C_2H_5)_2$, 100—185/0,3; OH, N-пиперидил, 216/0,3; OH, NHC_4H_9-*н*, —, т. пл. 85—87°. Из 5 *г* **V** и 5 *г* **Iб** в 15 *мл* C_6H_6 + 2 капли **VII** (3 часа, 100°) получено 8 *г* **III**, R = $CONH_2$, R′ = $CON(C_2H_5)_2$, т. пл. 182—183° (из спирта-этилацетата). Приведены R, R′ в **III** и т. пл. в °C: $CONH_2$, $CON(CH_2)_2OCH_2CH_2$ (кольцо), 152—153; $CONH_2$, CH_3, 108—110; $CON(C_2H_5)_2$, CH_3, —, т. кип. 210°/0,1 *мм*; $CON(CH_2)_2O(CH_2)_2$, CH_3, —, т. кип. 236°/0,2 *мм*. Нагреванием 3 часа при 150° 76 *г* **Ia** с 82 *г* 3-*о*-толокси-1,2-эпоксипропана + 10 капель **VII** получено 26 *г* **III**, R = $COOCH_3$, R′ = CH_3, т. кип. 210°/0,5 *мм*. 34,5 *г* **I**, R = NH_2 (**Iв**), и 138,8 *г* **IX** размешивали с 10 *г* NaOH в 120 *мл* воды 24 часа, из осадка экстрагировали кипящим спиртом 11 *г* **III**, R = R′ = $CONH_2$ (**IIIa**), т. пл. 213—215°; экстракцией $CHCl_3$ маточного р-ра выделено 20,5 *г* неочищ. **V**, т. пл. 108—110°. Кипячением 7 час. 6 *г* **IIIa** с 5 *г* NaOH в 100 *мл* воды получена **III**, R = R′ = COOH (**IIIб**), т. пл. 170—171°, **IIIб** получена также конденсацией **I**, R = ONa, с **IX**. 10 *г* **IIв** в 10 *мл* спирта кипятили 1 час с 3,9 *г* гексагидрата пиперазина (**X**) в 10 *мл* спирта; после подкисления и упарки из остатка смесью эфира с этилацетатом выделен 2HCl · **IV**, R = C_2H_5, т. пл. 213—214°. **IV**, R = H (**IVa**), т. пл. 215—218°, получен конденсацией **X** с 2 *экв* **V** в спирте; **IVa** · 2HCl, т. пл. 232—233° (из сп.). 0,5 моля **Iв** и 0,55 моля $ClCH_2CH_2OHCH_2OH$ в 0.5 моля NaOH размешивали в 120 *мл* воды 2 часа при 20—25° и 30 мин. при 50°; при 0° выделен *о*-$NH_2COC_6H_4OCH_2CHOHCH_2OH$ (**XI**), т. пл. 140—142°; **XI** получен также нагреванием 16 час. 6,9 *г* **Iв** с 4,5 *г* **VIII** + 1 капля **VII** в 10 *мл* C_6H_6. Получены **I**, R = NHC_2H_5, т. кип. 112°/0,1 *мм*, т. пл. 62—63°; **I**, R = N-морфолил, т. пл. 181—183°.

Г. Крюкова

64422. Моноцианэтилирование ароматических аминов, катализируемое ацетатом окисной меди. Хейнингер (Cupric acetate catalyzed monocyanoethylation of aromatic amines. Heininger S. Allen), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 10, 1213—1217 (англ.)

Исследовалось влияние катализаторов на скорость и выходы р-ции цианэтилирования (РЦ) ароматич. аминов. Если при 150° за 12 час. РЦ *о*-хлоранилина с 7,1% CH_3COOH (**I**) и 0,4% $CuCl_2$ дает 14% продукта моноцианэтилирования (ПМ), то при добавке еще 2% CH_3COONa выход достигает 39%. Очень эффективным катализатором оказался $(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$ (**II**). Для анилинов с электронодонорными заместителями достаточно активным катализатором является **I**, но РЦ все же протекает 12—24 часа, при наличии пространственных затруднений (у орто-замещенных или N-алкиланилинов) нужны добавки Cu-солей, с галоиданилинами и *м*-$NO_2C_6H_4NH_2$ (**III**) РЦ особенно хорошо идет в присутствии **II**. С *о*-$NO_2C_6H_4NH_2$ и **II** РЦ за 12 час. при 100° не прошла, с *п*-$NO_2C_6H_4NH_2$ выход ПМ < 10%. Нагревали 2 моля анилина, 2 моля акрилонитрила (**IV**) и 3,72 *г* **II**. При 95° начинается экзотермическая р-ция. Через 30 мин. т-ра падает до 105°, тогда нагревали смесь еще 30 мин. при 100° и перегонкой в вакууме выделяли 3-анилинопропионитрил с выходом 73%, т. кип. 114—116°/0,3 *мм*, т. пл. 52—53° (из сп.). Если брать вместо **II** эквивалентное кол-во (0,025 моля) $CuCl_2$, то выход ПМ 52%; с Cu-порошком, $CuSO_4$, Cu-оксалатом, Cu-боратом или **I** при таких кол-вах катализатора РЦ не идет. Таким путем, т. е. кипячением или при 100° в присутствии **II**, получены ПМ (приведены исходный амин, кол-во **II** в % от амина, время в часах, выход неочищ. ПМ в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{25}D$, т. пл. в °C): *о*-$ClC_6H_2NH_2$, 3,9, 3, 62, 139—141/0,3, 1,5754, —; *м*-$ClC_6H_4NH_2$, 5, 2, 65, 146—149/0,3, 1,5785, 48—49; *п*-$ClC_6H_4NH_2$, 5, 1,25, 78, 168—169/1, —, 73,5—75; *п*-$BrC_6H_4NH_2$, 5, 1, 96, —, —, 96,5—97,5; *о*-$CH_3C_6H_4NH_2$, 4,9, 1,5, 62, 139—140/1, 1,5590, —; *м*-$CH_3C_6H_4NH_2$, 4,7, 0,33, 71, 143—146/0,5, —, 49,5—50,5; амиланилин, 3,1, 3, 66, 172—180/0,8, 1,5332, —; додециланилин, 3,4, 3, 64, 197—202/0,3, 1,5167, —; **III**, 5, 12, 81, —, —, 95—96; *н*-$C_4H_9NHC_6H_5$, 3, 4, 5, 68, 145—148/0,7, 1,5360, —; α-нафтиламин, 3,5, 5,5, 89,

180—210/0,5, —, 69—70; бензидин, 5, 4, 93, —, —, —; 4,4'-метилендианилин, 5, 3, 96 —, —, 115—117; $o-(NH_2)_2C_6H_4$, 4,6, 14, 63, —, —, 115—118; $м-(NH_2)_2C_6H_4$, 5, 0,67, 95, —, —, —. Кипятили 22 часа 3 моля *о*-фенетидина, 5 молей IV и 30 *мл* I и выделили 45% ПМ, т. кип. 141—143°/0,7 *мм*, $n^{25}D$ 1,5476. Аналогично при кипячении 12—24 часа с добавкой 7—20% по весу I проведена РЦ с другими аминами (приведены исходный амин, выход ПМ в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{25}D$, т. пл. в °С): $o-C_2H_5C_6H_4NH_2$, 53, 125—132/0,3, 1,5529, —; $CH_3NHC_6H_5$, 84, 170—171/19, 1,5590, —; $C_2H_5NHC_6H_5$, 52, 172—176/19, 1,5511, —; *о*-анизидин, 33, 140—141/1, 1,5599, —; *п*-фенетидин, 90, 165—166/0,7, —, 73—75; $o-HOC_6H_4NH_2$, 78, —, —, 110—111; $м-HOC_6H_4NH_2$, 69, —, 1,573, —; $п-HOC_6H_4NH_2$, 22, —, —, 86—88; $o-C_6H_5C_6H_4NH_2$, 56, 180—185/1, 1,6021, 85—86,5; $п-CH_3C_6H_4NH_2$, 56, 148—155/1, —, 103,5—105; *п*-анизидин, 84, 154—155/0,8, —, 59—61. В последних двух случаях получены, кроме того, продукты дицианэтилирования с выходами соответственно 36 и 14%. А. Кост

64423. **Местные анестетики — производные α-диалкиламиноацетанилида. Леспаньоль, Кюэнье, Никодем** (Anesthésiques locaux dérivés de l'α-dialkylamino-acétanilide. Lespagnol A., Cuingnet E., Nicodeme P.), Pharmac. weekbl., 1958, 93, № 5, 189—194. Discuss., 194 (франц.)

При поисках новых местноанестетич. средств синтезированы производные ксилидина общей ф-лы $2,4-(CH_3)_2-6-XC_6H_2NHCOCH_2NR_2$ (I), где X = Cl или Br, а NR_2-диалкиламиногруппа или остаток гетероциклич. амина. Омылением $2,4-(CH_3)_2-6-ClC_6H_2NHCOCH_3$ (II) получают $2,4-(CH_3)_2-6-ClC_6H_2NH_2$ (III); действием $ClCH_2COCl$ (IV) III превращают в $2,4-(CH_3)_2-6-ClC_6H_2-NHCOCH_2Cl$ (V), который с R_2NH дает I, X = Cl. Аналогично из $2,4-(CH_3)_2-6-BrC_6H_2NHCOCH_2Cl$ синтезируют I, X = Br. 75 *г* II, 130 *мл* конц. HCl, 70 *мл* воды и 60 *мл* спирта кипятят 7 час., упаривают в вакууме, остаток растворяют в 200 *мл* воды, подщелачивают содой, извлекают III 100 *мл* циклогексана, выход 83%, т. кип. 85—88°/2 *мм*, т. пл. 39—40°. К 0,3 моля III в 100 *мл* C_6H_6 и 50 *мл* толуола постепенно прибавляют 0,3 моля IV, кипятят 1 час, выделяют 86—90% V, т. пл. 148°. 0,06 моля V и 0,15 моля $(CH_3)_2NH$ в виде 40%-ного р-ра оставляют на 24 часа, выпаривают в вакууме, остаток растворяют в 100 *мл* 1 н. HCl, промывают эфиром, подщелачивают содой, извлекают I, X = Cl, R = CH_3, выход ~ 100%, т. кип. 136—137°/0,5 *мм*, хлоргидрат (ХГ), т. пл. 181—182° (из ацетона — сп.). Аналогично получают I, X = Br, R = CH_3, т. пл. 59° (из петр. эф.-циклогексана), ХГ, т. пл. 182—183° (из ацетона = CH_3OH). 0,3 моля V и 0,6 моля $(C_2H_5)_2NH$ в 150 *мл* абс. ацетона выдерживают 4 часа при 37°, ставят на лед на ~ 12 час., отделяют $(C_2H_5)_2NH \cdot HCl$, выделяют I, X = Cl, R = C_2H_5, т. кип. 160—163°/0,3 *мм*; ХГ, т. пл. 156,5° (из ацетона). Аналогично, с некоторыми изменениями, получают I (приводятся X, R или NR_2, условия р-ции в скобках, т. кип. в °С/*мм* и (или) т. пл. в °С, р-ритель в скобках, т. пл. ХГ в °С, р-ритель в скобках): Cl, C_3H_7 (24 часа, 37°), 170—171/0,8 (выход 80%), 92—93 (ацетон-эф.); Br, C_3H_7 (24 часа, 37°), —, 175; Cl, C_4H_9 (кипячение 6 час.), 177—178/0,3, 95 (абс. эф.-CH_3OH); Br, C_2H_9 (кипячение 6 час.), —, —; Cl, NC_5H_{10} (кипячение 4 часа), 175—177/0,3, 80,5 (петр. эф.), 99 (ацетон-абс. сп.); Br, NC_5H_{10} (кипячение 4 часа), 94 (петр. эф.), 124 (сп.); Cl, NC_4H_8O (кипячение 4 часа; выход 100%), 111—112 (циклогексан), 229—230 (ацетон); Br, NC_4H_8O (кипячение 4 часа), 105 (эф.-петр. эф.), 253 (разл.; ацетон). В. Скородумов

64424. **Об алкилировании ацетанилида. Ясуэ, Судзуки, Гото** (Yasue Masaiti, Suzuki Kōiti, Gotō Keiitirō), Нагоя сирицу дайгаку якутакубу киё, Bull. Nagoya Univ. Pharmac. School, 1957, № 5, 48—54 (японск.)

Изучена р-ция алкилирования ацетанилида (I) различными спиртами в присутствии конц. H_2SO_4. Этанол не алкилирует I, при использовании *трет*-бутанола получено немного *п*-*трет*-бутилацетанилида, т. пл. 169° (из 50%-ного сп.), идентичного с образцом, полученным встречным синтезом по известной схеме: бензол → *трет*-бутилбензол → *п*-*трет*-бутилнитробензол → *п*-*трет*-бутилацетанилид. При использовании циклогексанола получены смолистые продукты. К 27 *г* I в 250 *мл* конц. H_2SO_4 порциями по 2—3 *мл* добавляют 48 *г* *изо*-C_3H_7OH ($\leqslant 30°$), перемешивают 1 час при охлаждении, через ~ 12 час. получают 2,4,5-триизопропилацетанилид (II), выход 94,2% т. пл. 141—142° (из бзл.). При обработке II посредством $(CH_3CO)_2O$ (нагревание на водяной бане 3 часа) получен N,N-диацетил-2,4,5-триизопропиланилин, т. пл. 101—102° (из сп.). При кипячении 50 *г* II с 300 *мл* конц. HCl и 150 *мл* воды и 300 *мл* спирта 20 час. получен хлоргидрат 2,4,5-триизопропиланилина, не плавится до 240°, обработка хлоргидрата в спирте 30%-ным NaOH дала 2,4,5-триизопропиланилин, т. кип. 273—274°. При проведении р-ции в мягких условиях (80%-ная H_2SO_4, $\leqslant 20°$) помимо II из реакционной смеси удается выделить немного *п*-изопропилацетанилида, т. пл. 101—102° (из лигр.), идентифицирован сравнением с заведомым образцом, полученным встречным синтезом по известному пути. Л. Яновская

64425. **Фталимидометилдигидрорезорцин. I. Конденсация с амидометилсоединениями. Хельман, Айхингер** (Phthalimidomethyl-dihydroresorcin. Kondensationen mit Amidomethyl — Verbindungen. I. Hellmann H., Aichinger G.), Angew. Chem., 1958, 70, № 8, 247 (нем.)

2-фталимидометилдигидрорезорцин (I), получаемый р-цией N-оксиметилфталимида с дигидрорезорцином в H_2SO_4, при кипячении в присутствии CH_3ONa в CH_3OH конденсируется с соединениями, содержащими активную НС-группу, с отщеплением фталимида. Так, при взаимодействии I и $HC(COOCH_3)_2NHCOCH_3$ получается $2,6-(O)_2C_6H_7CH_2C(COOCH_3)_2NHCOCH_3$ с выходом 86%. Аналогично реагируют с I другие замещ. и незамещ. малоновые, циануксусные, ацетоуксусные эфиры, β-дикетоны, незамещ. нитроуксусный эфир и нитропарафины. В. Скородумов

64426. **Синтез некоторых простых аминоалкиловых эфиров с холинолитическими свойствами. Кузнецов С. Г., Бобышева З. И.** Ж. общ. химии, 1958 28, № 2, 521—524

В поисках холинолитич. препаратов синтезированы $(C_6H_5)_2COHCH_2OCH_2CH_2NR_2$ (I, где всюду а R = C_2H_5, б R = CH_3) по схеме: $ClCH_2COOC_2H_5$ (II) + $NaOCH_2$-CH_2NR_2 (III) → $C_2H_5OCOCH_2OCH_2CH_2NR_2$ (IV); IV + + $2C_6H_5Li$ → I. При нагревании 6 час. Iб (1,72 *г*) с C_2H_5Cl (6 *мл*) в ацетоне (8,5 *мл*) при 65—70° в запаянной трубке получен $(C_6H_5)_2COHCH_2OCH_2CH_2N$-$(CH_3)_2(C_2H_5)Cl$ (V) с выходом 44%, т. пл. 140—142° (из сп.-ацетона), являющийся хим. аналогом активного холинолитика — лахезина. Получить хлорпроизводные и ацетильные производные Iа и Iб не удалось; р-ция не шла [напр., при действии $(CH_3CO)_2O$ или CH_3COCl] или с отщеплением воды образовывалось соответствующее непредельное соединение; напр., при действии 2 *мл* $SOCl_2$ в 5 *мл* $CHCl_3$ на 3,5 *г* V·HCl в 20 *мл* $CHCl_3$ (2 часа, 40—45°) получен с выходом 70% $(C_6H_5)_2C{=}CHOCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ (VI), т. пл. 142—144° (из сп.-эф.). III—VI проявляют значительно меньшую холинолитич. активность, чем эфиры $(C_6H_5)_2COHCOOCH_2CH_2NR_2$. Наиболее активным является V, а наименее VI. К IIIа [из 11,5 *г* Na и 64,3 *г* $(C_2H_5)_2$-

NCH_2CH_2OH] и 25 *мл* абс. C_6H_6 добавляли при 10—15° 61,25 *г* II в 25 *мл* C_6H_6; через 2 часа (~ 20°) нагревали 1 час при 40° (весь процесс в атмосфере H_2), пропускали ток CO_2, добавляли воду, насыщали K_2CO_3 и экстрагировали C_6H_6 13,2 *г* **IVa** (т. кип. 79—81°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4339, d_4^{20} 0,9566) и 3,2 *г*, по-видимому, $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2OCH_2COOCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ с т. кип. 128°/2 *мм*. Аналогично получен **IVб**, т. кип. 75—78°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4285, d_4^{20} 0,9801. К C_6H_5Li (из 2,3 *г* Li и 23,6 *г* C_6H_5Br) добавляли (0°) 10,1 *г* **IVa** в эфире. Через 15—20 час. (~20°) разлагали ледяной водой, экстрагировали эфиром Ia, выход 70%, т. кип. 130°/0,006 *мм*, т. пл. 55—57° (из петр. эф.); хлоргидрат (ХГ), т. пл. 161—182° (из абс. сп.-эф.). Аналогично получен **Iб**, выход 56%, т. кип. 145°/0,03 *мм*; ХГ, т. пл. 169—170° (из сп.-эф.).

Г. Крюкова

64427. Диалкиламиноалкиловые эфиры некоторых 2,6-диалкилфенолов. Уитли, Холдридж (Dialkylaminoalkyl ethers of some 2,6-dialkylphenols. Wheatley William B., Holdrege Charles T.), J. Organ. Chem. 1958, **23**, № 4, 568—541 (англ.)

Для получения физиологически активных соединений синтезирован ряд в-в общей ф-лы 2-R-6-R′-4-$R''C_6H_2OC_nH_{2n}NR'''_2$ (I) взаимодействием ArONa с $ClC_nH_{2n}NR'''_2 \cdot HCl$ (II). 0,3 моля ArOH, 0,4 моля II и 0,8 моля хлопьев NaOH кипятят в толуоле 24 часа. Получают I; приведены R, R′, R″, *n*, NR'''_2, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{25}D$, соль I (удобна для фармакологич. испытаний), т. пл. соли в °С (р-ритель): CH_3, CH_3, H, 2, $N(CH_3)_2$, 74, 116—120/8, 1,7972, хлоргидрат (ХГ), 191,0—195,0 (*изо*-C_3H_7OH); CH_3, *трет*-C_4H_9, H, 2, $N(CH_3)_2$, 82, 122—127/5, 1,4994, моноцитрат (Ц), 128,5—130,6 (*изо*-C_3H_7OH); CH_3, *трет*-C_4H_9, H, 2, N(*изо*-C_3H_7)$_2$, 84, 137—140/1,4, 1,4904, —, —; C_2H_5, C_2H_5, H, 2, $N(CH_3)_2$, 70, 129—133/9, 1,4960, ХГ, 135,0—137,0 [метилизобутилкетон (МИБК)]; изопропил (ИП), ИП, H, 2, $N(CH_3)_2$, 88, 110—113/0,6, 1,4908, ХГ, 203—205 (метилэтилкетон); ИП, ИП, H, 2, $N(C_2H_5)_2$, 86, 130—140/1, 1,4866, ХГ, 149—151 (МИБК); ИП, ИП, H, 2, 1-пирролидино, 74, —, —, ХГ, 210—213 (МИБК); ИП, ИП, H, 2, 1-пиперидино, 75, —, —, ХГ, 212—215 (МИБК); ИП, ИП, H, 2, N (*изо*-C_3H_7)$_2$, 78, 123—126/1, — [т. пл. 44,5—47° (из разб. сп.)], ХГ, 154—156 (бал.-*н*-гексан); ИП, ИП, H, 2, 4-морфолино, 24, —, —, ХГ, 198—200 (МИБК); ИП, ИП, H, 3, $N(CH_3)_2$, 78, 146—151/8, 1,4884, ХГ, 80—157 (МИБК); ИП, ИП, H, $C_nH_{2n} = CH_2C(CH_3)_2CH_2$, 1-пиперидино, 49, 174—180/1, —, ХГ, 206—210 (МИБК); ИП, ИП, $C_6H_5CH_2$, 2, $N(CH_3)_2$, 59, —, —, ХГ, 206—209 (*изо*-C_3H_7OH); ИП, ИП, $C_6H_5CH(CH_3)$, 2, $N(CH_3)_2$, 74, 162—166/0,5, 1,5265, —, —; ИП, ИП, Cl, 2, $N(CH_3)_2$, 62, 154—160/8, 1,5060, ХГ, 223—226 (МИБК); ИП, ИП, Cl, 3, $N(CH_3)_2$, 70, 144—148/1, 1,5028, ХГ, 205—208 (*н*-C_4H_9OH); ИП, ИП, Br, 2, $N(CH_3)_2$, 78, 133—140/1, 1,5238, ХГ, 230—232 (*н*-C_4H_9OH); ИП, ИП, Br, 3, $N(CH_3)_2$, 85, 144—154/1, 1,5204, ХГ, 205—208 (*н*-C_4H_9OH); *трет*-C_4H_9, *трет*-C_4H_9, H, 2, $N(CH_3)_2$, 80, —, —, Ц, 169—171 (CH_3OH); *трет*-C_4H_9, *трет*-C_4H_9, CH_3, 2, $N(CH_3)_2$, 52, 130—137/0,6, 1,4990, Ц, 171,5—172,5 (CH_3OH). Из 2,6-диэтиланилина диазотированием и последующим гидролизом получают 2,6-диэтилфенол, выход 88%, т. кип. 100—105°/8 *мм*. К 2 молям 2,6-диизопропилфенола (**III**) прибавляют двумя равными порциями 2,5 моля SO_2Cl_2, нагревают 4 часа при т-ре ~100° и выделяют 4-хлор-2,6-диизопропилфенол, выход 89%, т. кип. 94—97°/1 *мм*, $n^{25}D$ 1,5279. 2 моля III в 300 *мл* CCl_4 бромируют 2 молями Br_2 при 15—20°, через 1 час отгоняют р-ритель и получают 4-бром-2,6-диизопропилфенол, выход 97%, т. кип. 101—107°/1 *мм*, $n^{25}D$ 1,5465. К р-ру 1,25 моля III и 1 моля $C_6H_5CH_2OH$ в 200 *мл* технич. гексана за 2 часа при 30—35° прибавляют 0,5 моля $AlCl_3$ и через ~ 12 час. выделяют 112 *г* **III** и 4-бензил-2,6-диизопропилфенол, выход 34%, т. кип. 156—162°/1 *мм*, $n^{25}D$ 1,5553. Аналогично получают 2,6-диизопропил-4-(α-метилбензил)-фенол, выход 67%, т. кип. 158—163°/1 *мм*, $n^{25}D$ 1,5496. Получение I через 1-этил-2-(2,6-диизопропилфенокси)-этан (**IV**) нецелесообразно. 0,3 моля III в 300 *мл* толуола постепенно прибавляют к суспензии 0,3 моля NaH в 150 *мл* толуола, кипятят 1 час, прибавляют пятью порциями 0,31 моля тозилата этиленхлоргидрина, кипятят 12 час., к горячему р-ру добавляют 25 *мл* 20%-ного NaOH, охлаждают, промывают водой и выделяют всего 26% **IV**, т. кип. 130—140°/8 *мм*, $n^{25}D$ 1,5070 (неочищ.). При попытке нитрования 220 *г* **III** конц. HNO_3 в смеси C_6H_6 и лед. CH_3COOH получается только 3,3′,5,5′-тетраизопропилдифенохинон, выход 55,1 *г*, т. пл. 199—203° (из *изо*-C_3H_7OH).

В. Белинов

64428. Синтез α-фенил-β,β-диарил-β-(N-бензоил)-аминопропионовых кислот путем присоединения натриевой соли α-хлормагнийфенилуксусной кислоты к N-бензоилбензгидрилидениминам. Иванов (Синтеза на α-фенил-β,β-диарил-β-[N-бензоил]-аминопропионови киселини чрез присъединяване на α-хлормагнезий натриев фенилацетат към N-бензоилбензхидрилиденимини. Иванов Хр.), Изв. хим. ин-т. Бълг. АН, 1957, **5**, 93—102 (болг.; рез. русск., нем.)

При взаимодействии C_6H_5MgBr (**I**) с $(C_6H_5)_2=NCOC_6H_5$ (**II**) или $C_6H_5CH(MgCl)COONa$ (**III**) с II и с $(4\text{-}CH_3OC_6H_4)(C_6H_5)C=NCOC_6H_5$ (**IV**) получены соответственно $(C_6H_5)_3CNHCOC_6H_5$ (**V**), $(C_6H_5)_2(C_6H_5CONH)CCH(C_6H_5)COOH$ (**VI**) и $(4\text{-}CH_3OC_6H_4)(C_6H_5CONH)(C_6H_5)CCH(C_6H_5)COOH$ (**VII**). Нагревание V с $(CH_3CO)_2O$ приводит вместо ожидаемого 2,4,5,6-тетрафенил-1,6-дигидро-6-оксо-1,3-оксазина к продукту дегидратации V, которому приписано строение 3-бензоил-2,3-дифенилгидриндона-1 (**VIII**). При действии конц. H_2SO_4 в зависимости от продолжительности р-ции V превращается в **VIII** или 2-(*п*-сульфофенил)-3-фенилиндон (**IX**). Смесь 0,12 *г-атома* Mg, 0,12 моля C_6H_5Br и 0,075 моля C_6H_5CN в эфире нагревают 3 часа, декантируют, осадок суспендируют в 35—40 *мл* эфира, прибавляют р-р 0,12 моля C_6H_5COCl в равном объеме эфира, нагревают 3 часа, декантируют, осадок промывают эфиром (20—25 *мл* × 2), нагревают с 50 *мл* абс. спирта, фильтруют и оставляют на ~ 12 час.; получают II, выход 70,4%, т. пл. 116—118° (из этилацетата). Аналогично получают **IV**, выход 48,2%, т. пл. 106—108 (из этилацетата). К р-ру **I**, полученному из 0,015 *г-атома* Mg и 0,015 моля C_6H_5Br в эфире, прибавляют 0,015 моля II в 30—35 *мл* эфира, нагревают 1 час и обрабатывают смесью льда и HCl (к-ты); получают **V**, т. пл. 164—165°. К суспензии **III** (из 0,01 *г-атома* Mg, 0,0125 моля *изо*-C_3H_7Cl и 0,01 моля $C_6H_5CH_2COONa$) в 45 *мл* эфира прибавляют р-р 0,0075 моля II в C_6H_6, нагревают 6 час. на водяной бане, обрабатывают смесью льда и HCl (к-та), осадок фильтруют, фильтрат извлекают 5%-ным р-ром NaOH, вытяжку объединяют с осадком, нагревают до растворения, фильтруют, фильтрат обрабатывают разб. HCl (1 : 1) и осадок кипятят 10 мин. с 5—6 *мл* спирта; из спирт. р-ра получают **VI**, выход 49%, т. пл. 238—239° (из этилацетата). Аналогично получают **VII**, выход 53%, т. пл. 214—215° (из сп. или этилацетата). Смесь 1 *г* **VI** и 6 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают 5 час. и выливают в 20 *мл* воды; получают **VIII**, выход 0,9 *г*, т. пл. 204—205° (из этилацетата). Р-р 0,5 *г* **VI** в 5 *мл* конц. H_2SO_4 оставляют при т-ре ~ 20° на 5 час., выливают в 20 *мл* воды, извлекают эфиром и вытяжку промывают последовательно водой (25 *мл* × 4) и 2%-ным NaOH (25 *мл* × 3). Из водн. кислой вытяжки при обработке насыщ. р-ром NaCl получают **IX**, выход

39,6%, т. пл. 278—280° (из абс. сп.). Из щел. вытяжки выделяют смесь VI и C_6H_5COOH. Из эфирного р-ра получают 0,5 *г* VIII. При размешивании 0,5 *г* VI с 5 *мл* конц. H_2SO_4 в течение 5 мин. получают 0,25 *г* VIII. А. Травин

64429. **α-Ациламино-β-галоидоакриловые кислоты. Сообщение 2. Реакция с аминами и меркаптанами (новый способ получения производных пенальдиновых кислот). Кильдишева О. В., Линькова М. Г., Тайц С. С., Кнунянц И. Л.,** Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 7, 828—833

Реакцией β-галоид-α-ациламиноакриловых к-т $XCH{=}C(COR)NHCOR'$ (I) с нуклеофильными агентами [NH_3, пиперидином (II), анилином (III), $C_6H_5CH_2SH$ (IV) и C_2H_5SH (V)] получены соответствующие производные пенальдиновых к-т $R'NHCH{=}C(COOCH_3)$-$NHCOR$ (VI) (таутомерная форма оснований Шиффа), β-алкилмеркапто-α-ациламиноакриловые к-ты $R''SCH{=}{=}C(COR)NHCOR'$ (VII) и тиоацетали пенальдиновых к-т $R''SCH(SR'')CH(COR)NHCOR'$ (VIII), где для **I: а** $X = Cl$, $R = OH$, $R' = C_6H_5$; **б** $X = Br$, $R = OH$, $R' = CH_2C_6H_5$; **в** $X = Cl$, $R = OCH_3$, $R' = C_6H_5$; **г** $X = Br$, $R = OCH_3$, $R' = CH_2C_6H_5$; **д** $X = Cl$, $R = C_6H_5NH$, $R' = C_6H_5$; для **VI: а** $R = C_6H_5$, $R' = H$; **б** $R = C_6H_5$, $R'NH = C_5H_{10}N$ (*цикло*); **в** $R = C_6H_5$, $R' = C_6H_5$; **г** $R = CH_2C_6H_5$, $R' = C_5H_{11}$; для **VII: а** $R = OH$, $R' = C_6H_5$, $R'' = CH_2C_6H_5$; **б** $R = OH$, $R' = CH_2C_6H_5$, $R'' = CH_2C_6H_5$, **в** $R = OCH_3$, $R' = C_6H_5$, $R'' = CH_2C_6H_5$; **г** $R = OCH_3$, $R' = CH_2C_6H_5$, $R'' = CH_2C_6H_5$; **д** $R = NHC_6H_5$, $R' = C_6H_5$, $R'' = CH_2C_6H_5$; **е** $R = OH$, $R' = CH_2C_6H_5$, $R'' = C_2H_5$; для **VIII: а** $R = OCH_3$, $R' = R'' = CH_2C_6H_5$; **б** $R = NH_2$, $R' = CH_2C_6H_5$, $R'' = C_2H_5$, **в** $R = OH$, $R' = CH_2C_6H_5$, $R'' = C_2H_5$, 0,01 моля оксазолона смешивают с 3 *мл* абс. CH_3OH и прибавляют 1 каплю 10%-ного р-ра CH_3ONa или K_2CO_3, получают **Iв**, выход ~ 100%, т. пл. 92—93° (из петр. эф.). Из 0,002 моля I в 5 *мл* 12%-ного р-ра NH_3 в CH_3OH получают (2 дня, 20°) VIа, выход 0,3 *г*, т. пл. 144° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 190—191° (из лед. CH_3COOH). Из 0,001 моля **Iв** в 3 *мл* CH_3OH и 0,002 моля **III** в 2 *мл* CH_3OH (выдержка 16 час.) получают 0,15 *г* **VIв**, т. пл. 179° (из сп.). Из 0,001 моля **Iв** в 3 *мл* абс. CH_3OH и 0,002 моля II получают через 1 час 0,2 *г* **VIб**, т. пл. 127° (из сп.). Аналогично из 0,001 моля **Iг** и 0,002 моля II получают 0,26 *г* **VIг**. В р-р 0,0012 моля **Iв** в жидком NH_3 вносят 0,0013 моля IV и через 2 дня получают **VIIв**, выход 75%, т. пл. 107—108° (из этилацетата). К 0,2 *г* 2-фенил-4-хлорметиленоксазолона-5 и 5 *мл* абс. эфира прибавляют 0,18 *мл* CH_3COOH и 0,2 *мл* **IIIв** в 2 *мл* абс. эфира, получают Iд, выход 46%, т. пл. 195—196° (из $CHCl_3$). В р-р 0,12 *г* KNH_2 в жидком NH_3 вносят 0,017 моля Iд и 0,024 моля **IV**, получают **VIIд**, выход 78%, т. пл. 191—192° (из CH_3OH). К р-ру 0,002 моля **Iа** в жидком NH_3 прибавляют 0,024 моля **IV** и получают VIIа, выход 11,3%, т. пл. 204—205° (из абс. сп.). В р-р 0,005 моля **Iб** в 25 *мл* жидкого NH_3 вносят 0,005 моля IV и через 24 часа выделяют **VIIг**, выход 86%, т. пл. 104—106° (из эфира). Из 0,2 *г* **VIIг** выделяют **VIIб**, т. пл. 176—178° (из сп.). К 5 *г* **Iг** в 25 *мл* жидкого NH_3 прибавляют 4,28 *г* **IV**, через 24 часа выделяют **VIIIа**, выход ~ 100%, т. пл. 75° (из 50%-ного сп. или эфира). Из 0,1 *г* VIIг с IV в NH_3 получают **VIIIа**. Из 2,2 *г* **Iг** в 20 *мл* NH_3 и 1 *г* V через 24 часа получают 0,18 *г* VIIIб, т. пл. 167—169° (из этилацетата). Окислением 2,4 *г* VIIIб получают 1,8 *г* **VIIIв**, т. пл. 127—128° (из 50%-ного сп.). Нагреванием **VIIIв** до 70—80° получают VIIе, т. пл. 167°. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 9953. Т. Краснова

64430. **Синтез диметиламинобензоилгидроксамовых кислот и их производных. Бенуа, Функе** (Synthèse d'acides diméthylaminobenzoylhydroxamiques et de leurs dérivés. Benoit Germaine, Funke Albert), Bull. Soc. chim. France, 1958, № 2, 257—258 (франц.)

Для фармакологич. исследований синтезированы $(CH_3)_2NC_6H_4CONHOR$ (I) (всюду **а** $R = H$, **б** $R = CH_3$, **в** $R = Na$) и $I \cdot CH_3J$ (II) по схеме: $(CH_3)_2NC_6H_4COOR$ (III) [или $CH_3J \cdot III$ (IV)] + NH_2OH (V) + CH_3ONa (VI) → **Iв** (или **IIв**) → **Iа** (или **IIа**); прямым метилированием **IIа** с помощью CH_2N_2 не удалось получить **IIб**, который синтезирован по схеме: **Iа** + CH_2N_2 → → **Iб** → **IIб**. 14 *г* $V \cdot HCl$ в 100 *мл* CH_3OH смешивают (30°) с **VI** (из 7 *г* Na), через 5 мин. (0°) к р-ру добавляют 30 *г* **IVб** в абс. CH_3OH, размешивают 24 часа (в токе N_2), подкисляют CH_3COOH и упаривают в вакууме (N_2); получают **IIа**; мета-изомер (16 *г*), т. пл. 210—211° (из воды); пара-изомер, т. пл. 265°; аналогично получены мета-изомер $CH_3Cl \cdot$ **Iа**, т. пл. 295°, и пара-изомер $CH_3Cl \cdot$ **Iа**, т. пл. 280—285°. Аналогично из 23,6 *г* $V \cdot HCl$ в **VI** (из 11,6 *г* Na) и 30 *г* **IIIб** в CH_3OH (2 или 3 дня при ~ 20° в атмосфере N_2) получают **Iа**; мета-изомер (**VII**) (20—23 *г*), т. пл. 186° (из воды); орто-изомер, т. пл. 145°; пара-изомер, т. пл. 177°. Р-р **Iа** в CH_3OH оставляют с избытком CH_2N_2 при 0° на 48 час., упаривают в вакууме, остаток обрабатывают CH_3J в CH_3OH (2 дня, 20°), получают **IIб**; орто-изомер, т. пл. 185°; мета-изомер, т. пл. 205° (из воды), и пара-изомер, т. пл. 182°. Кипячением **VII** 30 мин. с избытком $C_6H_5CH_2Cl$ получен хлорбензилат **VII**, т. пл. 170°. Нагреванием 2 часа при 100° 18 *г* орто-изомера **IIIб** в абс. спирте с 28,5 *г* CH_3J получен орто-изомер **IVб**, выход 23 *г*, т. пл. 153; **IV** ($R = n$-C_2H_5), т. пл. 200—202°. Мета-изомер **IVб**, т. пл. 320° (сублимируется), получен кипячением 10 час. 70 *г* мета-изомера **IIIб** с 336 *г* CH_3J и 40 *г* Na_2CO_3 в 0,5 *л* абс. CH_3OH. Г. Крюкова

64431. **Производные гексаметиленимина. III. Замещенные N-бензилгексаметиленимины. Колесников Г. С., Щербо Л. И.,** Ж. общ. химии, 1958, **28**, № 2, 519—520

В продолжение предыдущей работы (см. сообщение II, РЖХим, 19558, 36102) взаимодействием $(CH_2)_6NH$ (I) с $ArCH_2X$ (II) получен $(CH_2)_6NCH_2Ar$ (III); образующийся в ходе р-ции HX связывают избытком **I**. Из 157 *г* **I** и 100 *г* **II** ($X = Cl$, $Ar = C_6H_5$) в 150 *мл* C_6H_6 получают 77% **III** ($Ar = C_6H_5$), т. кип. 145—146°/3 *мм*, $n^{25}D$ 1,5280, d_{20}^{20} 0,9657; пикрат (ПК), т. пл. 145—147°. Приведены кол-во **I** в *г*, кол-во **II** в *г*, X, Ar, выход **III** в %, т. кип. в °C/*мм*; $n^{25}D$, d_{20}^{20}, т. пл. в °C ПК **III** (из сп.): 30, 30 Br, *о*-FC_6H_4, 50, 138—141/3—4, 1,5158, 1,0340, 135—136; 56, 50, Br, *о*-ClC_6H_4, 42, 136—139/5, 1,5425, 1,0950, 137—139; 58, 46, Cl, *м*-ClC_6H_4, 47, 149—150/8, 1,5404, 1,0740, 152—154; 63, 60, Br, *п*-FC_6H_4, 51, 135—136/15, 1,5122, 1,0430, 152—154; 76, 60, Cl, *п*-ClC_6H_4, 50, 162—163/11—12, 1,5409, 1,0650, 136—137; 60, 77, Br *п*-BrC_6H_4, 51,5, 160—162/3—4, 1,5580, 1,2640, 153—155. Бромированием *о*-$FC_6H_4CH_3$ при 80—110° получен *о*-$FC_6H_4CH_2Br$, выход 60%, т. кип. 195—200°. Аналогично из *п*-$FC_6H_4CH_3$ получен *п*-$FC_6H_4CH_2Br$, выход 75,6%, т. кип. 195—200°. Г. Крюкова

64432. **N-Арилглицины и их производные как туберкулостатические вещества. Дянь, Быу Хой, Сыёнг** (Tuberculostatic N-arylglycines and derivatives. Tien N. B., Buu-Hoï N. P., Xuong N. D.), J. Organ. Chem., 1958, **23**, № 2, 186—188 (англ.)

Синтезированы возможные туберкулостатич. препараты $ArNHCH_2COR$ (I) (всюду **а** $R = OH$, **б** $R = OC_2H_5$, **в** $R = NHNH_2$, **г** $R = NHNHCONHAr'$, **д** $R = NHNH$-$CSNHAr'$). **Iа,б** получены конденсацией $ArNH_2$ (II) с $ClCH_2COR$ (**IIIа,б**) в присутствии CH_3COONa (**IV**) по методу, описанному ранее (Hausdörfer A., Ber., 1889, 22, 1799). **Iв** с выходами 85—90% получены кипячением 5—6 час. 1 моля **Iб** с 2 молями 95%-ного N_2H_4 с последующим упариванием в вакууме. **Iг** с выходами 80—90% получены нагреванием несколько минут при

50—60° 1 моля Iв в абс. C_6H_6 с 1 молем Ar'NCO. Аналогично конденсацией Iв с Ar'NCS получены Iд. Выходы Iа от 65% (для Ar с заместителем в пара-положении) до 25% [при наличии стерич. препятствий в Ar, напр., для Ar = 2,6-$(CH_3)_2C_6H_3$ и 15% (напр., для Ar = 2,6-$(C_2H_5)_2C_6H_3$]. Выходы Iб 50—70%. Аналогично из $C_2H_5CHBrCOOH$ (V) и II (Ar = *п*-$CH_3C_6H_4$) получен *п*-$CH_3C_6H_4NHCH(C_2H_5)COOH$, выход 60%, т. пл. 158°. Из V (5 *г*), β-нафтиламина (7 *г*) и IV (12 *г*) получена α-(2-нафтиламино)-масляная к-та (3,5 *г*), т. пл. 157°. Приведены заместители в Ar и последовательно т. пл. в °C Iа, т. кип. в °C/*мм* Iб и т. пл. в °C Iв: 4-F, 140, т. пл. 72°, 115; 3-Cl-2-CH_3, 169, 185/30, 159; 4-C_2H_5, 142, 165/17, 148; 4-C_3H_7, 136, 175/20 ($n^{22}D$ 1,5365), 140; 4-C_4H_9, 139, 180/17 ($n^{22}D$ 1,5359), 145; 4-*цикло*-C_6H_{11}, 178, т. пл. 65°, 160; 4-C_3H_7O, 135, 175/14, 135; 4-*изо*-C_3H_7O, 141, 180/17, 114; 4-C_4H_9O, —, 195/18, 135; 4-*изо*-$C_5H_{11}O$, 119, 190/16 ($n^{22}D$ 1,5223), —; C_7H_{15}, —, 180/13 ($n^{22}D$ 1,5253), 146; 4-C_6H_5, —, т. пл. 96—97°, 167. Приведены заместители в Ar и т. пл. в °C Iа: 5-Cl-2-CH_3O, 182; 2,3-$(CH_3)_2$, 176; 2,6-$(CH_3)_2$, 154; 3,4-$(CH_3)_2$, 149, 4-$C_7H_{15}O$, 122. То же для Iв: 4-Cl, 140; 4-Br, 161; 4-CH_3, 152; 4-C_2H_5O, 132; Iв, Ar = β-нафтил, т. пл. 152°. Приведены Ar, Ar' и т. пл. в °C Iг: β-нафтил, *п*-ClC_6H_4, 213; *п*-$C_2H_5C_6H_4$, *п*-BrC_6H_4, 219; Iд (данные те же): *п*-C_2H_5-C_6H_4, C_6H_5, 172 (из сп.); *п*-$C_2H_5C_6H_4$, *п*-ClC_6H_4, 189 (из сп.); *п*-*цикло*-$C_6H_{11}C_6H_4$, C_6H_5, 196 (из сп.).

Г. Крюкова

64433. Кетазин-*бис*-гидразоны и их окрашенные соли. Хензеке, Бинте (Über Ketazin-*bis*-hydrazone und ihre Farbsalze. Henseke Günter, Binte Hans-Joachim), Liebigs Ann. Chem., 1958, **612**, № 1—3, 205—228 (нем.)

В продолжение работы авторов (РЖХим, 1957, 30737) изучена р-ция моногидразонов и озазонов α-дикарбонильных соединений с $N_2H_4 \cdot H_2O$ (I). Показано, что образующиеся при этом кетазин-*бис*-гидразоны дают с к-тами интенсивно окрашенные соли, содержащие систему сопряженных связей >C=N—, находящуюся в мезомерном взаимодействии с арилами при посредстве α-атомов N. Р-цией 10 *мл* 30%-ного р-ра CH_3COCHO и 12 *г* *асимм*-метилфенилгидразина (II) в 20 *мл* спирта (~20°, 24 часа) получен метилглиоксальметилфенилозазон, выход 38%, т. пл. 106—107° (из сп.). Метилглиоксаль-1-метилфенилгидразон-2-гидразон (III) синтезирован р-цией 3,52 *г* метилглиоксаль-1-метилфенилгидразона (IV) и 4 *мл* р-ра I (здесь и ниже 80%-ного водн.) в 60 *мл* 80%-ного спирта и 1,2 *мл* лед. CH_3COOH (кипячение 30 мин.), выход 56%, т. пл. 136° (из сп.). Хлоргидрат (ХГ) метилглиоксаль-1,1'-*бис*-метилфенилгидразонкетазина (V основание) получен нагреванием 3,52 *г* **IV** и 5 *мл* р-ра I в 80 *мл* спирта и 15 *мл* 5,5 н. HCl (кипячение ~30 мин.), выход 83%, т. пл. 187—188° (разл.; из сп.). Р-цией 3,52 *г* **IV** и 2 *мл* р-ра I в 40 *мл* спирта и 1,5 *мл* лед. CH_3COOH (кипячение 30 мин.) синтезирован **V**, выход 95%, т. пл. 179° (из сп.). ХГ метилглиоксаль-1,1'-*бис*-фенилгидразонкетазина (VI основание) синтезирован р-цией 9,72 *г* метилглиоксаль-1-фенилгидразона и 5 *мл* р-ра I в 120 *мл* спирта и 3,6 *мл* лед. CH_3COOH (кипячение 2 часа) с последующим разбавлением 20 *мл* 5,5 н. HCl, выход 88%, т. пл. 198° (разл.; из сп.); **VI**, выход 97%, т. пл. 172° (из 80%-ного сп.). ХГ метилглиоксаль-1,1'-*бис*-*п*-толилгидразонкетазина (VII основание) получен р-цией 3,52 *г* метилглиоксаль-1-*п*-толилгидразона (VIII) и 1,6 *мл* р-ра I в 40 *мл* спирта и 1,6 *мл* лед. CH_3COOH (кипячение 1 час) с последующим разбавлением 5,5 н. HCl, выход 52%, т. пл. 206—208° (разл.; из сп.), наряду с 1,2 *г* метилглиоксаль-*бис*-*п*-толилгидразона (IX), т. пл. 192°. Р-цией 3,52 *г* **VIII** и 2 *мл* р-ра I в 40 *мл* спирта и 1,5 *мл* лед. CH_3COOH (кипячение 15 мин.) синтезирован **VII**, выход 46%, т. пл. 223° (из сп.), наряду с 1,3 *г* **IX**, т. пл. 195° (разл.; из сп.). Р-цией 12 *мл* 30%-ного водн. р-ра CHOCHO и 12,7 *г* **II** в 50 *мл* спирта и 100 *мл* воды получен глиоксальметилфенилозазон (X), выход 97%, т. пл. 218° (из сп.). Р-цией 5,32 *г* **X** и 8 *мл* р-ра I в 80 *мл* спирта, 10 *мл* воды и 20 *мл* конц. HCl (кипячение 2,5 часа) синтезирован ХГ глиоксаль-1,1'-*бис*-метилфенилгидразональдазина (XI основание), выход 98%, т. пл. 180° (разл.; из сп.); **XI**, выход 94%, т. пл. 162° (из CH_3OH). ХГ глиоксаль-1,1'-*бис*-фенилгидразональдазина (XII основание) получен 2 способами: а) нагреванием 2,4 *г* глиоксаль-*бис*-фенилгидразона и 3 *мл* р-ра I в 50 *мл* спирта до растворения и последующей р-цией с 10 *мл* конц. HCl (кипячение 30 мин.), выход 91%; б) р-цией 1 *г* **XII** и 20 *мл* 5,5 н. HCl (кипячение ~ 5 мин.), выход 0,7 *г*, т. пл. 190° (разл.) (т. пл. зависит от содержания HCl); **XII**, выход 98%, т. пл. 261° (из сп.). ХГ бутандион-1,1'-*бис*-фенилгидразонкетазина (XIII основание) получен р-цией 5,32 *г* диацетил-*бис*-фенилгидразона и 10 *мл* р-ра I в 150 *мл* спирта, 30 *мл* конц. HCl и 10 *мл* воды (кипячение ~2 часа), выход 86%, т. пл. 203° (разл.; из сп.); **XIII**, выход 57%, т. пл. 200° (из CH_3OH). Р-цией 11 *г* **II** и 5,97 *г* ω-бромацетофенона в 75 *мл* спирта (~20°, 72 часа) синтезирован фенилглиоксальметилфенилозазон (XIV), выход 50%, т. пл. 159° (из сп.). Действием 4 *мл* р-ра I на 3,4 *г* **XIV** в 60 *мл* спирта, 15 *мл* конц. HCl и 5 *мл* воды (кипячение ~ 40 мин.) с последующим добавлением 15%-ного NaOH получен фенилглиоксаль-1,1'-*бис*-метилфенилгидразонкетазин, выход 50%, т. пл. 185° (из сп.). Р-цией 3,14 *г* фенилглиоксаль-*бис*-фенилгидразона с 5 *мл* р-ра I в 60 *мл* спирта и 15 *мл* конц. HCl (кипячение 40 мин.) получен ХГ фенилглиоксаль-1,1'-*бис*-фенилгидразонкетазин (XV основание), выход 42%, т. пл. 199—200° (разл.; из сп.). Р-цией 3,76 *г* бензилмонодифенилгидразона и 8 *мл* р-ра I в 80 *мл* спирта и 1,5 *мл* лед. CH_3COOH (кипячение ~ 5 час.) получен бензил-1-дифенилгидразон-2-гидразон, выход 70%, т. пл. 156° (из сп.); N-ацетилпроизводное, т. пл. 168°. Р-ция 3,14 *г* бензилмонометилфенилгидразона (XVI) и 1,5 *мл* р-ра I в 30 *мл* спирта и 1,5 *мл* лед. CH_3COOH (кипячение ~5 час.) привела наряду с неизмененным **XVI** к бензилдигидразону, выход 1,5 *г*, т. пл. 156° (из сп.). Дифенил-D-фруктозазон (XVII) получен р-цией р-ра 2,7 *г* N-(*п*-толил)-D-изоглюкозамина в 30 *мл* спирта и 10 *мл* воды с 5,5 *г* дифенилгидразина в 2 *мл* лед. CH_3COOH, выход 33%, т. пл. 104—105° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ —50° (*с* 1,0; пиридин). D-фруктозон-1-дифенилгидразон-2-гидразон (XVIII) синтезирован 2 путями: а) р-цией 3,5 *г* фруктозон-1-дифенилгидразона и 3 *мл* р-ра I в 50 *мл* 80%-ного спирта и 0,6 *мл* лед. CH_3COOH (кипячение 1 час), выход 70%; б) р-цией 5,1 *г* **XVII** и 2 *мл* р-ра I в 20 *мл* 80%-ного спирта и 1 *мл* лед. CH_3COOH (кипячение ~ 30 мин.), выход 64%, т. пл. 160—161° (разл.; из сп.), $[\alpha]^{20}D$ —57° (*с* 0,53; пиридин). Р-цией суспензии 3,6 *г* **XVIII** в 10 *мл* воды с 2 *мл* конц. HCl получен ХГ D-фруктозон-1,1'-*бис*-дифенилгидразонкетазина (XIX основание), выход 36%, т. пл. 176° (разл.; из сп.); **XIX**, выход 29%, т. пл. 167° (разл.; из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ +384° (*с* 1,0; пиридин). Аналогично **XVIII** из этилфенил-D-фруктозазона с выходом 55% синтезирован D-фруктозон-1-этилфенилгидразон-2-гидразон (XX), т. пл. 146° (из воды), $[\alpha]^{20}D$ +6° (*с* 1,0; пиридин); пентаацетат, т. пл. 133° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ —65° (*с* 0,87; хлф.). ХГ D-фруктозон-1,1'-*бис*-этилфенилгидразонкетазина (XXI основание) синтезирован р-цией суспензии 3,1 *г* **XX** в 10 *мл* воды с 2 *мл* конц. HCl, выход 48%, т. пл. 132—134° (разл.; из сп.); **XXI**, выход 60%. т. пл. 134—135° (разл.; из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ +825° (*с* 1,0; пиридин). Р-цией 3,1 *г* **XX** и 2,8 *г* D-фруктозон-1-метилфенилгидразона (XXII) в 50 *мл* 80%-ного спирта и 0,6 *мл*

лед. CH_3COOH (кипячение 15 мин.) с последующим добавлением 5 *мл* 5,5 н. HCl синтезирован ХГ D-фруктозон-1-метилфенилгидразон-1′-этилфенилгидразонкетазина (**XXIII** основание), выход 52%, т. пл. 138° (разл.; из сп.); **XXIII**, выход 96%, т. пл. 149°, $[\alpha]^{20}D$ +875° (*c* 1,0; пиридин); октаацетат, т. пл. 207°, $[\alpha]^{20}D$ —315° (*c* 1,0; хлф.). Аналогично **XX** из D-фруктозон-1-бензилфенилгидразона получен D-фруктозон-1-бензилфенилгидразон-2-гидразон, выход 41%, т. пл. 170° (разл.; из сп.), $[\alpha]^{20}D$ —52° (*c* 1,0; пиридин), при кипячении 3,72 *г* которого в 70 *мл* 50%-ного спирта с 3 *мл* лед. CH_3COOH (15 мин.) с последующей нейтр-цией 10%-ным NaOH синтезирован D-фруктозон-1,1′-*бис*-бензилфенилгидразонкетазин, выход 62%, т. пл. 134° (разл.; из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ +768° (*c* 1,0; пиридин). D-Галактозон-1-дифенилгидразон-2-гидразон (**XXIV**) получен аналогично **XVIII**, выход 45%, т. пл. 152—154° (разл.; из разб. сп.), $[\alpha]^{20}D$ +27° (*c* 1,0; пиридин). ХГ D-галактозон-1,1′-*бис*-дифенилгидразонкетазина получен из **XXIV**, аналогично **XIX**, выход 28%, т. пл. 128—130° (разл.; из сп.). Р-цией 13,5 *г* *асимм*-метил-*п*-толилгидразина с 5,4 *г* D-фруктозы (**XXV**) в 30 *мл* воды, 3 *мл* спирта и 12 *мл* 50%-ной CH_3COOH (~20°, 4 часа) и последующей р-цией полученной смеси с 6 *мл* р-ра **I** (кипячение 3—5 мин.) синтезирован D-фруктозон-1,1′-*бис*-(метил-*п*-толилгидразон)-кетазин, выход 29%, т. пл. 168° (разл.; из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ +386° (*c* 1,0; пиридин). ХГ D-фруктозон-1,1′-*бис*-фенилгидразонкетазина получен 2 способами: а) р-цией 9 *мл* р-ра **I** и 8,4 *г* 1-фенилгидразона **XXV** в 150 *мл* 80%-ного спирта и 2 *мл* лед. CH_3COOH (кипячение 2,5 часа) с последующим добавлением 50 *мл* 5,5 н. HCl, выход 35%; б) **р-цией 10 *мл* р-ра I и 7,2 *г*** фенил-D-фруктозазона в 100 *мл* спирта и 6 *мл* лед. CH_3COOH с последующим упариванием (30—35°) и добавлением 200 *мл* 5,5 н. HCl, выход 40%, т. пл. 143° (разл.; из сп.) ХГ D-галактозон-1,1′-*бис*-фенилгидразонкетазина получен аналогично из соответствующего фенилозазона, выход 21%, т. пл. 115—120° (разл.). ХГ D-фруктозон-1,1′-*бис*-метилфенилгидразонкетазина (**XXVI** — основание) синтезирован р-цией 3 *мл* р-ра **I** и 3,72 *г* «смешанного озазона А» в 20 *мл* спирта и 0,6 *мл* лед. CH_3COOH (кипячение) с последующим действием 5 н. HCl, выход 17%, т. пл. 147° (разл.; из сп.). Р-цией р-ров 0,95 *г* **III** в 40 *мл* спирта и 0,75 *г* *п*-NO_2-C_6H_4CHO (**XXVII**) в 25 *мл* спирта получен метилглиоксаль-1-метилфенилгидразон-2-(*п*-нитробензаль)-азин, выход 27%, т. пл. 168° (из сп.). Аналогично из соответствующих компонентов (К) получены следующие смешанные азины (перечисляются К, т. пл. в °С в-в) (разл.; из сп.), $[\alpha]D$ (пиридин; 20—21°): фруктозон-1-метилфенилгидразон-2-гидразон (**XXVIII**), C_6H_5CHO, 155, +40; **XX**, **XXVII**, 166, +50; **XXVIII**, *о*-$NO_2C_6H_4CHO$, 169—170, +55; **XXVIII**, *м*-$NO_2C_6H_4CHO$, 166, +40; **XXVIII**, **XXVII**, 169, +50; **XXVIII**, *п*-HOC_6H_4CHO, 136, +60; **XXVIII**, *о*-HOC_6H_4CHO, 174, +38; **XXVIII**, *п*-$CH_3OC_6H_4CHO$, 162, +64; **XVIII**, **XXVII**, 174, +40. Р-цией 3 *г* **XXVIII** в 100 *мл* 80%-ного спирта и 1,5 *л* воды и 1 *мл* 30%-ного водн. р-ра глиоксаля (25°) синтезирован D-фруктозон-1-метилфенилгидразон-2,2′-(глиоксальдигидразон)-*бис*-азин, выход ~ 50%, т. пл. 170—171° (разл.), $[\alpha]^{21}D$ +15° (*c* 1,0; пиридин). Р-цией 2,8 *г* **XXVI** и 40 *мл* CH_3J в 220 *мл* CH_3CN (80—85°, ~ 5 час.) получен йодметилат **XXVI** (**XXIX**), выход 57%, т. пл. 141° (разл.; из сп.), наряду с 0,1 *г* **XXII**, т. пл. 160°. Действием 5%-ного NaOH на р-р 1 *г* **XXIX** в 50 *мл* 10%-ного спирта (40°) выделен **XXVI**, выход 0,5 *г*, т. пл. 162° (из CH_3OH); йодгидрат, т. пл. 147° (разл.). Р-цией 1,5 *г* *п*-диметиламинобензальдазина (**XXX**) в 40 *мл* спирта и 3 *мл* 70%-ной $HClO_4$ получен перхлорат (ПХЛ) **XXX**, выход 65%, т. пл. 228° (разл.; из сп.). Аналогично получены следующие соли (перечисляются в-во, т. пл. в °С): ХГ **XXX**, 229; пикрат **XXX**, 221; ПХЛ *п*-окси-*м*-метоксибензальдазина (**XXXI** основание), 118; ХГ **XXXI**, 229; ХГ *п*-оксибензальдазина, 263; ПХЛ *п*-метоксибензальдазина (**XXXII** основание), 193; ХГ **XXXII**, 171; ПХЛ азина коричного альдегида, 138—140. Исследованы УФ- и видимые спектры поглощения полученных озазонов, смешанных гидразонов и гидразоназинов (азаполиенов); приводятся $\lambda_{макс.}$ ε и некоторые кривые поглощения и для сравнения также $\lambda_{макс.}$ полиенов. А Сергеев

64434. Исследования в области синтеза диарилдисульфидов. IX. Цветная реакция и ее механизм для диарилдисульфидов в серной кислоте. Кавахара (Kawahara Kiyoshi), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, **77**, № 10, 1116—1120 (японск.; рез. англ.)

В продолжение предыдущей работы (см. сообщение VIII, РЖХим, 1958, 39618) с целью выяснения причины желтого или голубого окрашивания при действии конц. H_2SO_4 на дисульфиды (Stenhouse J., Liebigs Ann. Chem., 1869, **149**, 250) проведена проверка опытов Фриса (Ber., 1909, **42**, 1170). 1,1′-динитро-, 3,3′-динитро- и 4,4′-динитродифенилдисульфиды, 8,8′-динитро- и 5,5′-динитро-2,2′-динафтилдисульфиды, 3,5,3′,5′-тетранитро-2,2′-дихлор-5,5′-динитро- и 3,3′-динитро-5,5′-дикарбоксидифенилдисульфиды, 8,8′-динитро-1,1′-динафтилдисульфид, 4,4′-диметоксидифенилдисульфид, 4,4′-дициан-1,1′-динафтилдисульфид, 8,8′-дихинолилдисульфид, 4,4′-диацетамидо-, 4,4′-дикарбобензокси-, 4,4′-диметил-, 3,3′-дикарбокси-, 3,3′-дикарбокси-4,4′-диокси- и 3,3′-дикарбокси-4,4′-диметоксидифенилдисульфиды, димезитилдисульфид (**I**), $(C_6H_5N{=}NC_6H_4S)_2$, дибензидисульфид, этилпропилдисульфид и диэтилдисульфид дают окраску с H_2SO_4 на холоду. 5,5′-динитро-1,1′-динафтилдисульфид, 2,2′,5,5′-тетрахлор- и 4,4′-дихлордифенилдисульфиды дают окраску при нагревании. 2,2′,5,5′-тетрабромдифенилдисульфид не дает цветной р-ции, по-видимому, из-за плохой растворимости. Неидентифицированные в-ва, полученные Фрисом при действии конц. H_2SO_4 на дифенилдисульфид и **I**, идентифицированы, соответственно как дифенилдисульфиддисульфоновая-4,4′ к-та (диамид, т. пл. 235°) и димезитилдисульфидсульфоновая к-та [пиридиниевая соль, т. пл. 253° (разл.)]. В связи с вышесказанным маловероятно, что окраска возникает благодаря образованию тиантреновых красителей, как предполагал Фрис. Скорее окраску следует объяснить возникновением хиноидных форм под влиянием H_2SO_4. Л. Яновская

64435. О тиосемикарбазонах халконов. Быу Хой, Си (Sur les thiosemicarbazones de chalcones. Buu-Hoï N. P., Sy Michel), Bull. Soc. chim. France, 1958, № 2, 219—220 (франц.)

Продолжая работы по изучению связи между строением тиосемикарбазонов (ТС) и их туберкулостатич. активностью (РЖХим, 1957, 44551), авторы синтезировали ряд ТС халконов (ХЛ). ХЛ получены конденсацией ароматич. альдегидов (АЛ) с замещ. ацетофенонами (АЦ); при этом не наблюдалось образования соединений типа $RCH(CH_2COR')_2$. Спирт. р-р эквимолярных кол-в АЛ и АЦ перемешивают при 50—60° с несколькими каплями 25%-ного водн. р-ра NaOH; выпадает ХЛ с почти колич. выходом. Р-р эквимолярных кол-в ХЛ и тиосемикарбазида в лед. CH_3COOH кипятят 6 час. и выделяют ТС. Перечисляются АЛ, АЦ полученный ХЛ, т. пл. ХЛ и ТС в °С: C_6H_5CHO (**I**), *п*-$BrC_6H_4COCH_3$ (**II**), *п*-$BrC_6H_4COCH{=}CHC_6H_5$, 113 (из сп.), 187 (из сп.); **I**, *п*-$JC_6H_4COCH_3$ (**III**), *п*-$JC_6H_4COCH{=}$ $=CHC_6H_5$, 119 (из сп.), 165 (из сп.); вератровый альдегид (**IV**), **III**, 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3CH{=}CHCOC_6H_4J$, 133 (из сп.), 225—226 (из CH_3COOH); анисовый альдегид (**V**), **III**, 4-$CH_3OC_6H_4CH{=}CHCOC_6H_4J$, 170 (из сп.-бзл.), 223 (из CH_3COOH); **IV**, *п*-хлорацетофенон, 3,4-$(CH_3O)_2$-

$C_6H_5CH{=}CHCOC_6H_4Cl$, 109 (из сп.), 159 (из сп.); n-$(CH_3)_2NC_6H_4CHO$ (VI), II, 4-$(CH_3)_2NC_6H_4CH{=}CHCO$-C_6H_4Br, 145 (из сп.), 223 (из сп.); VI, 3-метил-4-фторацетофенон, 4-(4′-диметиламиноциннамоил)-2-метил-1-фторбензол, 121 (из сп.), 207 (из сп.); n-FC_6H_4CHO (VII), III, 4-$FC_6H_4CH{=}CHCOC_6H_4J$, 149 (из сп.), 179 (из сп.); VII, 2-ацетилнафталин, 2-(4′-фторциннамоил)-нафталин, 145 (из сп.), 189 (из сп.); 1,4-ацетил-4′-метоксидифенил (VIII), 4-циннамоил-4-метоксидифенил, 188 (из сп.-бзл.), ТС не выделен в чистом виде; V, VIII, 4-(4′-метоксициннамоил)-4″-метоксидифенил, 193 (из сп.-бзл.), —. Нагреванием (24 часа) 2,6-*бис*-(теналь-2)-циклогексанона с тиосемикарбазидом в CH_3COOH получают ТС, т. пл. 186° (из CH_3COOH). П. А.

64436. О сульфенильных соединениях органических оснований. I. Получение и свойства сульфениламидинов и некоторых *о*-нитробензолсульфенилиминоэфиров. Гёрделер, Краузе-Лёвених, Ведекинд (Über Sulfenyl-Verbindungen organischer Basen, I. Darstellung und Eigenschaften der Sulfenyl-amidine und einiger *o*-Nitrobenzol-sulfenyl-iminoäther. Goerdeler Joachim, Krause-Loevenich Doris, Wedekind Benno), Chem. Ber., 1957, 90, № 8, 1638—1647 (нем.)

Из алифатич. или ароматич. сульфенилхлоридов (I) или же эфиров сульфеновой к-ты (II) и хлоргидрата амидина, $R'C({=}NH)NH_2\cdot HCl$ (III; основание IIIa) несколькими методами синтезированы моносульфениламидины, $RSN{=}CR'NH_2$ (IV). Из IV ($R = R' = C_6H_5$) (IVa) и C_6H_5NCS получают 3-фенил-5-анилино-1,2,4-тиадиазол (V). Описано также получение некоторых *о*-нитробензолсульфенилиминоэфиров, *о*-O_2N-$C_6H_4SN{=}CROC_2H_5$ (VI). Р-р 0,02 моля III в 50 *мл* воды смешивают с р-ром 0,02 моля *о*-нитробензол-I (Ia) в 350 *мл* эфира и затем при охлаждении с 25 *мл* 2 н. NaOH, перемешивают 5 мин., выделяют IV ($R = o$-$O_2NC_6H_4$, $R' = C_6H_5$) (IVб), выход колич., т. пл. 126° (из бзл.). Аналогично из Ia и фенацетамидина в 120 *мл* эфира получают IV ($R = o$-$O_2NC_6H_4$, $R' = C_6H_5$-CH_2), выход 85% (выделен сначала в виде хлоргидрата), т. пл. 116,5° (из бзл.). 13,3 *мл* 3 н. CH_3ONa и 30 *мл* абс. эфира охлаждают до —70°, прибавляют 0,02 моля I в 15 *мл* абс. эфира и затем 0,02 моля III в 10—15 *мл* абс. CH_3OH, получают следующие IV (перечисляются R, R′, выход в %, т. пл. в °C, р-ритель): CH_3, C_6H_5 (IVв), 55, 43,5, петр. эфир; CH_3, n-ClC_6H_4, 60, 82, петр. эфир; C_6H_5, CH_3, 63, 52, петр. эфир; C_6H_5, C_2H_5, 68, 57, петр. эфир; C_6H_5, C_6H_5, 57, 89,5, петр. эфир или C_6H_6-лигроин; C_6H_5, n-ClC_6H_4, 58, 77, лигроин; $м$-$NO_2C_6H_4$, C_6H_5, 70, 93, C_6H_6-лигроин; n-$NO_2C_6H_4$, C_6H_5 (IVг), 70, 173, C_6H_6. Аналогично получают следующие $ArSN{=}C(C_6H_5)NRR'$ (перечисляются Ar, R, R′, выход в %, т. пл. в °C, р-ритель): C_6H_5, H, CH_3, 59, 71, петр. эфир; C_6H_5, CH_3, CH_3, 61, 72, петр. эфир; n-$NO_2C_6H_4$, CH_3, CH_3, 79, 162, C_6H_6-лигроин. 0,02 моля основания III в 35 *мл* безводн. $CHCl_3$ смешивают с 0,01 моля I при —70°, $CHCl_3$ отгоняют в вакууме, и абс. эфиром извлекают следующие $ArSN(CH_3)C(C_6H_5){=}NCH_3$ (перечисляются Ar, выход в %, т. пл. в °C, р-ритель): C_6H_5, 64, 59, петр. эфир; n-$NO_2C_6H_4$ (в эфире при 0°), 90, 102—104 (разл.), спирт. IV также получают из 0,022 моля K-соли IIIa и 0,02 моля I в 200 *мл* абс. эфира при перемешивании ~ 3 часа). В р-р 0,02 моля III в 10 *мл* CH_3OH прибавляют 0,02 моля 3 н. CH_3ONa при 0° и метанольный р-р 0,02 моля метилового эфира *о*-нитробензол-II, затем (~20°, 1 час) выделяют через хлоргидрат IV ($R = o$-$O_2NC_6H_4$, $R' = CH_3$), выход 90%, т. пл. 76° (из бзл.-петр. эф.). Хлоргидраты и пикраты сульфениламидинов плавятся с разложением и имеют нерезкую т-ру плавления; получен IVб · $AgNO_3$, т. пл. ~ 190° (разл.; из CH_3OH). 0,23 *г* IVa смешивают с 0,5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и ~5 *г* CH_3COONa, через 1 час получают N-ацетил-IVa, выход ~40%, т. пл. 158° (разл.; из бзл.). Аналогично получают N-ацетил-IVб, т. пл. 206° (разл.; из ацетона). Р-р 0,13 *г* IVв в 5 *мл* ацетона смешивают с 0,24 *г* $KMnO_4$ в 6 *мл* воды, через 1,5 часа выделяют метансульфонилбензамидин, выход ~ 33%, т. пл. 122—123° (из воды). Аналогично (в присутствии K_2CO_3) из *м*-IVб получают *м*-нитробензолсульфонилбензамидин, выход ~ 68%, т. пл. 142° (из бзл.). Из 0,114 *г* IVa в 1 *мл* спирта и 0,07 *г* C_6H_5NCS выделяют V, выход 65—70%, т. пл. 174° (из сп.). Р-р 0,01 моля соли иминоэфира в 10—20 *мл* воды смешивают с р-ром 0,01 моля Ia в 120 *мл* эфира и при охлаждении с 1 *г* NaOH в 30 мл воды, выделяют VI, выход колич. [перечисляются R, т. пл. в °C (из лигр.)]: CH_3, 87; C_2H_5, 94; C_6H_5, 108. К р-ру 20—60 *мг* IV в 10—20 *мл* $CHCl_3$ прибавляют 1 *г* KJ в 20 *мл* воды, подкисляют 10 *мл* 2 н. H_2SO_4, встряхивают, титруют 0,1 н. тиосульфата. 1 *мл* 0,1 н. тиосульфата соответствует 0,1 ммоля IV. Метод не применим к *о*-нитробензолсульфениламидинам. Приведены кривые спектров (250—500 *мμ*) IVг, N,N-диметил-IVг и n-$O_2NC_6H_4SN(CH_3)C(C_6H_5){=}NCH_3$.

Ю. Розанова

64437. Влияние поверхности на синтез альдегидов по Мак-Фадьену — Стивенсу; усовершенствованный метод. Ньюман, Кафлиш (Effect of surfaces on the McFadyen — Stevens aldehyde synthesis; an improved procedure. Newman Melvin S., Caflisch Edward G., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 4, 862—864 (англ.)

Показано, что превращение Na-соли $RCONHNHSO_2$-C_6H_5 (I) в RCHO (II) катализируется порошкообразными твердыми в-вами (стекло, уголь, Cu, Na_2CO_3 и др.). При нагревании I в CH_2OHCH_2OH при 160—165° в отсутствие в-в с большой поверхностью N_2 почти не выделяется. Нагревание I в присутствии стеклянной ваты или измельченного стекла повышает выходы II по сравнению с выходами, получаемыми по методу Мак-Фадиена — Стивенса (J. Chem. Soc., 1936, 584). Кроме того, увеличение времени нагревания в случае I, $R = C_6H_5$ (Ia), лишь незначительно снижает выход II, $R = C_6H_5$ (IIa). К 1,5 *г* NH_2NH_2 и 3 *мл* пиридина медленно прибавляют при т-ре ~0° 1,56 *г* хлористого 2,4,6-триметилбензоила, через 10 мин. отгоняют NH_2NH_2 и пиридин и выделяют 2,4,6-триметилбензгидразид (III) с выходом 98%, т. пл. ~ 153° (из водн. сп.), и N,N′-*бис*-(2,4,6-триметилбензоил)-гидразин, выход 2%, т. пл. 251—252,8°. К 0,5 *г* III в 2 *мл* пиридина прибавляют при т-ре ~0° 1 *г* $C_6H_5SO_2Cl$ (IV) и через 1 час выливают в разб. HCl; выход 2,4,6-$(CH_3)_3C_6H_2CO$-$NHNHSO_2C_6H_5$ 56%, т. пл. 205—206° (разл.; из 60%-ного сп.). Действием IV на 4-$NH_2C_6H_4CONHNH_2$ и гидразид фуранкарбоновой-2 к-ты в тех же условиях получают 4-$NH_2C_6H_4CONHNHSO_2C_6H_5$, выход 29%, т. пл. 200,5—203° (из сп.), и $C_6H_5SO_2NHNHCOR$, где R = фурил-2, выход 89%, т. пл. 185,5—187,2° (разл.; из сп.). К горячему р-ру 28 *г* $C_6H_5CONHNHSO_2C_6H_5$ (V) в 800 *мл* абс. спирта быстро прибавляют р-р 2,4 *г* Na в 50 *мл* абс. спирта; выход Ia 93%. Ia не изменяется при хранении в течение 17 месяцев. К 1,82 ммоля V, 0,2 *г* измельченного стекла и 5 *мл* CH_2OHCH_2OH прибавляют при 160—165° при перемешивании 2,02 ммоля безводн. Na_2CO_3, нагревают 4 мин., быстро охлаждают, разбавляют CH_3OH, фильтруют, фильтрат прибавляют к 0,05 *М* р-ру 2,4-динитрофенилгидразина в 0,5 *М* HCl в CH_3OH и выделяют IIa в виде 2,4-динитрофенилгидразона (ДНФГ), выход 81%. Аналогично получают следующие II (перечисляются R, моли Na_2CO_3 на 1 моль $RCONHNHSO_2C_6H_5$, продолжительность нагревания в мин., выход II в % и т. пл. ДНФГ в °C); *о*-C_6H_4OH, 5,3 (без стекла), 3, 59, —; *м*-$C_6H_4NO_2$, 1,1, 3, 52, —; n-$C_6H_4NO_2$, 1, 4, 15 (прибавлен $NH_2CSNHNH_2\cdot HCl$), —; n-$C_6H_4NH_2$, 1,16, 3, 36, —; 2,4,6-$(CH_3)_3C_6H_2$, 1,17, 3, 36,

256—257 (из сп.); 3-пиридил, 1,1, 3, 64, 258,5—259,5 (из сп.); фурил-2, 1,16, 3, 64, —. П. Аронович

64438. **Влияние орто-заместителей на реакцию Мак-Фадьена — Стивенса. Сираи, Ода, Амано, Исида** (Shirai Hideaki, Oda Noriichi, Amano Ryoichi, Ishida Eiichi), Нагоя сирицу дайгаку якугакубу киё, Bull. Nagoya Univ. Pharmac. School, 1957, № 5, 61—63 (японск.)

При щел. разложении *o*-$RC_6H_4CONHNHSO_2C_6H_5$ (**I**), $R = CH_3$ (**Ia**) и Cl (**Iб**), по Мак-Фадьену — Стивенсу (McFadyen J. S., Stevens J. S., J. Chem. Soc., 1936, 584) образуются соответственно *o*-метокси-(**II**) и *o*-хлорбензальдегид (**III**). **I**, $R = NO_2$ (**Iв**), не дает *o*-$NO_2C_6H_4CHO$ при щел. разложении. 5 *г* *o*-$CH_3OC_6H_4$-$CONHNH_2$, 10 *г* пиридина и 5,8 *г* $C_6H_5SO_2Cl$ кипятят 1 час, разбавляют холодной водой, получают **Ia**, выход 89%, т. пл. 142—143° (из сп.). Аналогично (введение $C_6H_5SO_2Cl$ при 30—40°, затем ~ 20° 2 часа) получены **Iб**, выход 91,3%, т. пл. 147° (из разб. сп.), и **Iв**, выход 78,6%, т. пл. 181—182° (из разб. сп.). К р-ру 4 *г* **Ia** в 15 *мл* этиленгликоля добавляют при 160° 4 *г* Na_2CO_3, нагревают 5 мин., разбавляют водой, извлекают эфиром, получают **II**, выход 67,5%, т. кип. 135—136°/28 *мм*. Аналогично (при 140°) из **Iб** получен **III**, выход 28,8 или 44,3% (при использовании смеси глицерин-вода), т. кип. 100—102°/19 *мм*. Л. Яновская

64439. **Алкилирование кумола диацетатами 1,3- и 1,4-бутандиолов в присутствии $AlCl_3$. Лагидзе Р. М., Поцхверашвили Б. С.,** Сакартвелос ССР Мецниеребата Академиис моамбе, 1957, **19**, № 4, 429—436 (груз.). Сообщ. АН ГрузССР, 1957, **19**, № 4, 429—436 (русск.)

При циклизации 3-фенил-1-ацетоксибутана (**I**) в бензине получен 1-метил-5-ацетилгидринден (**II**); при проведении р-ции в C_6H_6 образуется 1,3-дифенилбутан (**III**). При циклизации 3-(*n*-толил-)-1-ацетоксибутана (**IV**) получен 7-ацетил-1,6-диметилгидринден (**V**). Конденсация кумола (**VI**) с 1,3-диацетоксибутаном (**VII**) приводит к 3-(*n*-изопропилфенил)-1-ацетоксибутану (**VIII**) и 7-ацетил-1-метил-5-изопропилгидриндену (**IX**). Восстановление **IX** по Клемменсену приводит к в-ву $C_{15}H_{22}$ (**X**), которое не дегидрируется над Pd/C. При конденсации 1,4-диацетоксибутана (**XI**) с **VI** выделены 1-хлор-4-ацетоксибутан (**XII**) и 8-ацетил-6-изопропилтетралин (**XIII**). Смесь 13,1 *г* $AlCl_3$, 100 *мл* деароматизированного бензина и 15 *г* **I** постепенно нагревают до 105—110° и выдерживают при этой т-ре 13 час. Разгонкой продукта выделен **II**, т. кип. 129—132°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5463, d_4^{20} 1,0083. Аналогично в C_6H_6 (9 час., 75—80°) получают **III**, т. кип. 155—160°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,6028, d_4^{20} 1,0401. Аналогично **II** из **IV** получают **V**, т. кип. 120—123°/2—3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5350, d_4^{20} 1,0001; семикарбазон, т. пл. 228—229°. Смесь 103,45 *г* **VI**, 86,21 *г* $AlCl_3$ и 50 *г* **VII** постепенно нагревают до 115° и выдерживают при этой т-ре 16—18 час., при разгонке выделяют 6 *г* смеси **XII** и ацетокумола и 29,42 *г* фракции, из которой получают неочищ. **VIII**, т. кип. 95—100°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5095, d_4^{20} 0,9621. При омылении неочищ. **VIII** получается соответствующий спирт, т. кип. 110—115°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5220, d_4^{20} 0,9720. Наряду с **VIII** выделена фракция т. кип. 155—160°/2 *мм*, представляющая собой **IX**, $n^{20}D$ 1,5670, d_4^{20} 1,0168; семикарбазон, т. пл. 210—211° (из CH_3OH). При восстановлении **IX** амальгамой Zn и HCl получается **X**, т. кип. 106—108°/2,5—3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5285, d_4^{20} 0,9607. **VI** конденсируют с **XI** так же, как и с **VII**, получают **XII** и **XIII**, выход 20%, т. кип. 143—148°/0,5—1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5690, d_4^{20} 1,021; семикарбазон, т. пл. 218—219°. Восстановление **XIII** по Клемменсену дает углеводород, т. кип. 112—115°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5304, d_4^{20} 0,9411, который дегидрируется над Pd/C в ароматич. соединение. Приведены кривые УФ-спектров **II** и **IX**. В. Беликов

64440. **Димеры α-метилстиролов, замещенных в ядре. Петропулос, Фишер** (The dimers of ring substituted α-methylstyrenes. Petropoulos John C., Fisher James J.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 8, 1938—1941 (англ.)

Димеризация *n*-$RC_6H_4C(CH_3)=CH_2$ (**I**) под действием к-т происходит по следующей схеме: получающийся при действии H^+ на **I** α-карбониевый ион присоединяется к **I** с образованием промежуточного иона *n*-$RC_6H_4C(CH_3)_2CH_2C^+(CH_3)C_6H_4R$-*n* (**II**); стабилизация **II** может происходить по трем направлениям: а) с образованием *n*-$RC_6H_4C(CH_3)_2CH=C(CH_3)C_6H_4R$-*n* (**III**), б) с образованием *n*-$RC_6H_4C(CH_3)_2CH_2C(=CH_2)C_6H_4R$-*n* (**IV**) и в) с образованием (**V**). При димеризации **I**,

$$HC=CRCH=CHC=CC(CH_3)(C_6H_4R\text{-}n)CH_2C(CH_3)_2\quad \mathbf{V}$$

$R = CH_3$, получается **V**, $R = CH_3$, при окислении которого получается **V**, $R = COOH$ (**VI**). **VI** получается также при действии H_2SO_4 на *n*-(1-окси-1-метилэтил)-бензойную к-ту (**VII**), при действии же на **VII** HCl (к-та) образуется смесь **III**, $R = COOH$, и **IV**, $R = COOH$. Эта смесь подвергнута циклизации в **VI**. Декарбоксилирование **VI** приводит к **V**, $R = H$, который может быть также получен демеризацией **I**, $R = H$. При нитровании **V**, $R = H$, получается **V**, $R = NO_2$, восстановление которого дает **V**, $R = NH_2$ (**VIII**). Димеризация **I**, $R = NH_2$, дает только **III**, $R = NH_2$, который циклизуется в **VIII**. **VIII** может быть получен также из **VI** по р-ции Шмидта. Димеризация α, *м*-диметилстирола (**IX**) протекает более сложно вследствие возможности образования двух изомерных производных индана соответствующих **V**, но с заместителями ($R = CH_3$) в 5,3′-(**X**) и 7,3′-(**XI**) положениях. При окислении **X** и **XI** получаются соответствующие дикарбоновые к-ты (**XII**) и (**XIII**). Строение **XII** и **XIII**, а, следовательно, и **X** и **XI** выбрано на основании изучения скоростей этерификации **XII** и **XIII**. Этерифицирование карбоксила в положении 7 должно быть затруднено стерич. препятствиями, вследствие чего более трудно этерифицирующаяся к-та должна иметь строение **XIII**. При этом выделен кислый эфир **XIII** (**XIV**), имеющий свободную карбоксильную группу в положении 7. К 800 *г* $C_6H_5CH_3$ прибавляют при 5° 140 *г* конц. H_2SO_4, затем при 0—5° прибавляют р-р 260 *г* **I**, $R = CH_3$, в 200 *г* $C_6H_5CH_3$, через 30 мин. приливают 120 *г* воды и перегонкой выделяют **V**, $R = CH_3$, выход 89%, т. пл. 37—38°, т. кип. 142—144°/0,8 *мм*. 26,4 *г* **V**, $R = CH_3$, 66,2 *г* 70%-ной HNO_3 и 61 *г* воды нагревают в автоклаве до 150° (в результате р-ции т-ра поднимается до 190°, а давление до 70 *ат*), через 10 мин. охлаждают и получают **VI**, выход 80%, т. пл. 297° (из CH_3COOH). Кипятят 3 часа смесь 22 *г* **VI**, 100 *г* хинолина и 45 *г* Cu-порошка, выделяют **V**, $R = H$, выход 77%, т. пл. 52° (из CH_3OH). 500 *г* **I**, $R = H$, и 2500 *г* 62%-ной H_2SO_4 кипятят 21 час, получают **V**, $R = H$, выход 82%. 1 *г* **VII** и 125 *г* 62%-ной H_2SO_4 кипятят 22 часа и получают **VI** с выходом 90%. 2 *г* **VII** и 60 *мл* конц. HCl к-ты нагревают на водяной бане 30 час., выделяют смесь **III**, $R = COOH$, и **IV**, $R = COOH$, выход 90%, т. пл. 245—265°. Из этой смеси в условиях димеризации **VII** в **VI** получают **VI** с выходом 83%. 185 *г* **I**, $R = NH_2$, и 2 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ нагревают при 100° 8 час., после обработки разб. щелочью выделяют **III**, $R = NH_2$, выход 99%, т. пл. 171—173° (из сп.). 10 *г* **III**, $R = NH_2$, и 50 *мл* конц. H_2SO_4 нагревают при 100° 45 мин. и выливают на лед, получают **VIII**, выход 60%, т. пл. 93—94° (из гептана). К смеси 1,62 *г* **VI**, 6 *мл* конц. H_2SO_4 и 40 *мл* $CHCl_3$ при 40—45° прибавляют 0,78 *г* NaN_3, нагревают 2 часа при 55°, гидролизуют водой и выделяют **VIII** с выходом

60%. К смеси 236 *г* **V**, R = H, и 750 *мл* $CHCl_3$ при 0—5° постепенно и одновременно прибавляют за 2 часа 396 *мл* конц. H_2SO_4 и 132 *мл* 70%-ной HNO_3, через 4 часа из $CHCl_3$-слоя выделяют **V**, $R = NO_2$, выход 25%, т. пл. 149—150° (из сп.). К кипящей смеси 65,2 *г* **V**, $R = NO_2$, 67 *г* восстановленного Fe-порошка и 100 *мл* 50%-ного спирта прибавляют р-р 5,2 *мл* конц. HCl в 25 *мл* 50%-ного спирта, кипятят 1 час и получают VIII. К смеси 1 *л* $C_6H_5CH_3$ и 186 *г* 85%-ной H_2SO_4 при 40—50° прибавляют 339 *г* **IX** и через 3 часа при этой т-ре получают смесь 35% **X** и 65% **XI** (по ИК-спектру) с выходом 74%, т. кип. 156—158°/2—3 *мм*. Из жидкой смеси выпадает **XI**, т. пл. 57° (из CH_3OH); маточный р-р (МР) — смесь **X** и **XI**. К кипящей смеси 10 *г* **XI**, 250 *мл* CH_3COOH, 300 *мл* воды и 50 *мл* конц. H_2SO_4 медленно прибавляют 70 *г* хромовой к-ты, кипятят 16 час., прибавляют 20 *г* хромовой к-ты, кипятят еще 8 час. и получают 5 *г* **XIII**, т. пл. 254° (из разб. CH_3COOH). Аналогично, из 10 *г* МР получают 3 *г* смеси **XII** и **XIII**, из которой перекристаллизацией из разб. CH_3COOH получают **XII**, т. пл. 257° (приведены т-ры плавления смесей **XII** и **XIII** во всех соотношениях). Диметиловый эфир **XII**, т. пл. 127—128° (из гептана); диметиловый эфир **XIII**, т. пл. 72° (из гексана); **XIV**, т. пл. 165°, затем 175—176° (из водн. CH_3OH).

В. Беликов

64441. Некоторые производные 2-дифенилацетилиндандиона-1,3. Зелмен В. Н., Ванаг Г. Я., Стунда И. А., LatvPSR Zinātņu Akad. vēstis, Изв. АН ЛатвССР, 1958, № 1, 107—112 (рез. лат.).

Синтезирован ряд производных 2-дифенилацетилиндандиона-1,3 (I) по карбонильной группе в боковой цепи. Оксим (кипячением с NaOH и $H_2NOH \cdot HCl$ в воде), т. пл. 226—227° (из сп.); имин, т. пл. 230—231° (разл.; из лед. CH_3COOH); гидразон (II), т. пл. 252—256° (разл.; из сп.); бензальпроизводное **II**, т. пл. 243—245° (разл.); ацетильное производное **II**, т. пл. 184—185°; азин, т. пл. 282—283° (разл.); анил, т. пл. 193—194° (разл.; из лед. CH_3COOH); фенилгидразон, т. пл. 134—136° (из эф.) (при кристаллизации из бензина получается в-во с т. пл. 105—107°, содержащее 8,67% N); аммониевая соль, т. пл. 149—151°. Строение имина I подтверждено получением соответствующего имина 2-ацетилиндандиона-1,3, т. пл. 224—225° (разл.), отличного от имина, содержащего иминогруппу в цикле.

В. Беликов

64442. Конденсация флуорена с уксусным ангидридом в присутствии трехфтористого бора. Новый изолог бензоилацетона — (флуореноил-2)-ацетон. Мартынов (Condensation du fluorène avec l'anhydride acétique en présence du trifluorure de bore. Un nouvel isologue de la benzoylacétone: la fluoroyl-(2) acétone. Martynoff Modeste), C. r. Acad. sci., 1958, **246**, № 7, 1057—1060 (франц.)

Смесь 20 *г* флуорена с 45 *г* $(CH_3CO)_2O$ при охлаждении льдом насыщают BF_3, нагревают 2 часа при 85—90° с одновременным пропусканием медленного тока BF_3 и выливают в водн. р-р CH_3COONa. Выделившийся осадок, весом 28 *г*, представляющий собой, по-видимому, комплексное соединение с BF_3, т. пл. 254° (из CH_3COOH или из бзл.), нагревают с 5%-ным NaOH и получают (флуореноил-2)-ацетон (I), выход 78%, т. пл. 144° (из сп.). Из спирт. маточного р-ра выделяют 2 *г* 2-ацетилфлуорена (II), т. пл. 134°. При нагревании I (1 *г*) с 33%-ным KOH (15 *г*) происходит расщепление с образованием II (0,8 *г*) и следов флуоренкарбоновой-2 к-ты, т. пл. 278°. Р-р NaOCl (избыток) окисляет I при нагревании в присутствии щелочи (100°, 7 час.) в флуоренонкарбоновую-2 к-ту, т. пл. 335° (из сп.). Действием $HONH_2 \cdot HCl$ на I в присутствии CH_3COONa получают 3-метил-5-(флуоренил-2)-изоксазол, т. пл. 196—197° (из сп.). При нагревании I с $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ в спирт. р-ре (6 час). образуется 3-метил-5-(флуоренил-2)-пиразол, т. пл. 224—225° (из сп.). То же соединение получается и при конденсации II с семикарбазидом. Нагревание эквимолярных кол-в I и $C_6H_5NHNH_2$ в спирт. р-ре (1,5 часа) приводит к 1-фенил-3-метил-5-(флуоренил-2)-пиразолу, т. пл. 151° (из циклогексана или петр. эф.). Указанное строение приписано гетероциклич. продуктам конденсации I на основании сходства его свойств с бензоилацетоном.

Г. Брав

64443. Изучение производных абиетиновой кислоты. III. Синтез производных флуоренона. Ота (Studies on abietic acid derivatives. III. Synthesis of fluorenone derivatives. Ohta Michitoshi), Pharmac. Bull., 1957, 5, № 3, 256—260 (англ.)

Установлено, что при окислении метилового эфира 9,10-диоксодеизопропилаллодегидроабиетиновой к-ты (I) H_2O_2 в щел. р-ре образуется 2,6-диметил-2-(*o*-карбоксифенил)-6-карбометоксициклогексанкарбоновая к-та (II), которая при омылении дает 2,6-диметил-2-(*o*-карбоксифенил)-6-карбоксициклогексанкарбоновую к-ту (III). Строение продуктов термич. разложения III, как ангидрида 1,4а-диметил-9-оксо-1,2,3,4,4а, 9а-гексагидрофлуорендикарбоновой-1,9а к-ты (IV) и 1,4а-диметил-1-карбокси-1, 2, 3, 4, 4а,9а-гексагидрофлуоренона-9 (V), установлено на основании УФ- и ИК-спектров. К 3 *г* **I** в смеси 15 *мл* спирта и 12 *мл* 30%-ной H_2O_2 прибавляют (~0°, 30 мин.) 8,4 *мл* 10%-ного р-ра NaOH 30 мин., перемешивают 30 мин., подкисляют 10%-ной HCl, получают **II**, выход 96%, т. пл. 239—241° (из CH_3OH), $[\alpha]^{16}D$ —84,7° (*c* 3,070; сп.). К р-ру 1,14 *г* **II** в 12 *мл* этиленгликоля прибавляют 0,2 *мл* воды и 2,5 *г* KOH, кипятят 4 часа, по охлаждении подкисляют HCl и экстрагируют эфиром **III**, выход 90%, т. пл. 234—235° (разл.; из CH_3OH-этилацетата), $[\alpha]^{16}D$ —63,7° (*c* 2,466; сп.); триметиловый эфир **III** (**IIIa**), т. пл. 71—71,5° (из петр. эф.), $[\alpha]^{16}D$ —41,1° (*c* 2,532; сп.). Смесь 0,1 *г* **IIIa** и 1 *мл* 16%-ного спирт. р-ра KOH нагревают (~100°, 2 часа), получают метиловый эфир 2, 6-диметил-2-(*o*-карбоксифенил)-6-карбоксициклогексанкарбоновой-1 к-ты, т. пл. 241—243° (из эф.-петр. эф.). 0,67 *г* **III** нагревают до 240—250°/4 *мм*, дистиллят растворяют в C_6H_6, экстрагируют 5%-ным р-ром Na_2CO_3 и из C_6H_6 выделяют 0,51 *г* **IV**, т. пл. 147—149° (из CH_3OH), $[\alpha]^{16}D$ +26,4° (*c* 2,048; хлф.); карбонатный экстракт подкисляют HCl (к-той) и эфиром, выделяют 0,08 *г* **V**, т. пл. 130—131° (из эф.-петр. эф.). 1,14 *г* **IV** и 20 *мл* 2%-ного спирт. р-ра NaOH кипятят 10 мин., отгоняют спирт в вакууме, подкисляют HCl (к-той), экстрагируют эфиром, сублимируют при 197—200°/3 *мм*, дистиллят растворяют в эфире, экстрагируют 5%-ной Na_2CO_3, разделяют на кислые и нейтр. порции, из нейтр. порции получают 0,05 *г* **IV**, а из кислой получают **V**, выход 85%, $[\alpha]^{16}D$ +9,3° (*c* 2,582; сп.). 0,77 *г* метилового эфира **V** (т. кип. 145—146°/1 *мм*, $[\alpha]^{16}D$ +4,4° (*c* 4,820; сп.) растворяют в 15 *мл* лед. CH_3COOH, прибавляют 1,68 *г* CrO_3 и 1 *мл* воды, нагревают (80—85°, 6 час.), прибавляют CH_3OH, отгоняют р-ритель в вакууме, остаток с водой экстрагируют эфиром, выделяют 2,6-диметил-2-(*o*-карбоксифенил)-6-карбометоксициклогексанон, выход 58%, т. пл. 129—131,5°; при быстрой кристаллизации получают в-во с т. пл. 104—106°. К 0,3 *г* **V** в 5 *мл* абс. эфира прибавляют 1 *мл* $SOCl_2$ и 1 каплю пиридина, смесь оставляют при ~ 20° 5 час., выпаривают досуха в вакууме, прибавляют 5 *мл* конц. NH_4OH и небольшое кол-во CH_3OH при охлаждении, встряхивают, концентрируют в вакууме, получают амид **V** (**Va**), выход 77%, т. пл. 183—185° (из CH_3OH). **Va** также получают из 0,2 *г* **IV** в 4 *мл* конц. NH_4OH (~20°, 2 недели), выход 88%. К р-ру 1,25 *г* **V** в 15 *мл* диэтиленгликоля прибавляют 1,5 *мл* $N_2H_4 \cdot H_2O$ и 1,8 *г* KOH, нагревают (130—140°,

1,5 часа и 210—220°, 2 часа), получают 1,4а-диметил-1-карбокси-1,2,3,4,4а,9а-гексагидрофлуорен (**VI**), выход 87%, т. пл. 162—163° (из разб. CH_3OH), $[\alpha]^{15}D$ —60,7° (*с* 2,088; сп.). Смесь 0,45 *г* **VI** и 0,1 *г* 10%-ного Pd/C нагревают по 5 час. при 280—300° и при 310—320°, получают 0,03 *г* 1-метилфлуорена, т. пл. 86—86,5° (из CH_3OH). Р-р 1 *г* **V** в 7 *мл* пиридина и 0,6 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ кипятят 4 часа и выделяют оксим **V** (**Vб**), выход 50%, т. пл. 225—228° (разл.; из сп.). К суспензии 0,3 *г* **Vб** в 4 *мл* диоксана прибавляют по каплям 0,6 *мл* $SOCl_2$ при охлаждении, оставляют на 12 час., р-ритель отгоняют в вакууме, остаток нагревают ~100° с 5%-ным р-ром NaOH, подкисляют, получают 4,10b-диметил-4-карбокси-1,2,3,4,4а,10b-гексагидро-6-(5H)-фенантридон (**VII**), выход 70%, т. пл. ~350° (разл.; из сп.). Смесь 0,37 *г* **VII** и 0,2 *г* 10%-ного Pd/C нагревают (300—310°, 15 час.), растворяют в $CHCl_3$ выделяют 0,16 *г* 4-метил-6(5H)-фенантридона, т. пл. 240,5—242° (из хлф.). **VII** обрабатывают эфирным р-ром CH_2N_2, полученные 0,46 *г* метилового эфира **VII** в 40 *мл* безводн. диоксана и 0,46 *г* $LiAlH_4$ кипятят 8 час., выделяют 4,10b-диметил-4-оксиметил-1,2,3,4,4а,5,6,10b-октагидрофенантридин, т. пл. 128,5—129° (из ацетона-петр. эф.); хлоргидрат, т. пл. 215° (из разб. сп.); диацетат, т. пл. 100—101° (из эф.-петр. эф.). Сообщение II см. РЖХим, 1958, 18077.

Ю. Розанова

64444. **О фотосинтезе флуоренкарбоновой-9 кислоты из фенантренхинон-9,10-диазида. Зюс, Дитрих** (Zur Photosynthese der Fluoren-9-carbonsäure aus dem Phenanthrenchinon-9,10-diazid. Süs O., Dietrich R.), Angew. Chem., 1958, **70**, № 1, 25 (нем.)

При освещении уксуснокислого р-ра фенантренхинон-9,10-диазида актиничным, светом образуется флуоренкарбоновая-9 к-та, выход 65%.

Л. Щ.

64445. **Реакции О-бензоил-9-*аци*-нитрофлуорена. Уайт, Консидин** (Reactions of O-benzoyl-9-aci-nitrofluorene. White Emil H., Considine William J.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 12, 1745—1747 (англ.)

О-бензоил-9-*аци*-нитрофлуорен (**I**) синтезирован из C_6H_5COCl (**II**) и Na-соли 9-флуореннитроновой к-ты (**III** к-та). При аммонолизе **I** выделены $C_6H_5CONH_2$ (**IV**) и NH_4-соль **II**; кипячение **I** в CCl_4 дает 9,9′-дибензоилокси-9,9′-бифлуоренил (**V**), синтезированный также из бифлуорилидена (**VI**). В кислой среде **I** дает 9,9′-дихлор-9,9′-бифлуоренил (**VII**) наряду с флуореноном (**VIII**). О-бензоил-*аци*-нитрофлуоренилацетонитрил (**IX**) подобно **I** легко претерпевает превращения; продукты р-ции, однако, довольно сложны и исследованы не были. К-соль **II** (выход 72%) получена по известному методу (Wislicenus W., Ber., 1908, **41**, 3334) с использованием в качестве основания *трет*-C_4H_9OK и превращена в Na- и NH_4-соли **II**. 5,4 ммоля **II** добавляют к 6 ммолям Na-соли **III** в $C_2H_2Cl_2$, через 24 часа фильтруют и испаряют в вакууме р-ритель, выход **I** 45%, т. пл. 134—135° (разл.; из ацетона). 3,2 ммоля **I** в CCl_4 кипятят 24 часа в атмосфере N_2; при охлаждении р-ра осаждается **V**, выход 83%, т. пл. 288,5—289,5° (из ацетона). 0,15 моля флуорена и 0,45 моля PbO нагревают при 310—320° (1,5 часа), экстрагируют кипящим C_6H_6, из фильтрата через пикрат выделяют **VI**, выход 7% Ag, т. пл. 187—189°; 10 ммолей **VI**, 2 ммоля C_6H_5-COO и 1 ммоль J_2 кипятят в C_6H_6 до исчезновения красной окраски р-ра, фильтруют горячий р-р и испаряют р-ритель; из остатка горячим ацетоном экстрагируют **V**, выход 70%. 0,4 ммоля **I** в 25 *мл* 0,1 н. HCl в 90%-ном водн. диоксане оставляют на ~16 час., р-р выливают в эфир, остаток по испарении эфира (79 *мг*) хроматографируют на Al_2O_3 и вымывают смесью C_6H_6-C_6H_{14} (5:95) **VII** (выход 50%, т. разл. 238—241°) и **VIII** (выход 25%). **VII** был получен также из **VI** и Cl_2 в $CHCl_3$, выход 24%. 10,5 ммоля **II** и 16,3 ммоля Na-соли фенилцианометаннитроновой к-ты в 30 *мл* CH_2Cl_2 перемешивают 5 дней в темноте, выливают в воду и получают **IX**, выход 82%, т. пл. 115—116° (разл.; из CH_2Cl_2-C_5H_{12}). При кипячении **IX** в CCl_4 выделено в-во, т. пл. 129—131° (из C_5H_{12}). Приведены ИК-спектры **I**, **V** и **IX**.

И. Леви

64446. **Получение некоторых модельных дегидраз на основе хинона и изатина. Кассебаум** (Die Darstellung einiger Dehydrasemodelle auf Chinon-und Isatin-Basis. Cassebaum Heinz), Chem. Ber., 1957, **90**, № 12, 2876—2888 (нем.)

В продолжение предыдущей работы (РЖХим, 1957, 68830) взаимодействием 4-магнийбром-1-метоксинафталина (**I**) с циклогексаноном (**II**) с последующим отщеплением воды и дегидрированием в присутствии S получен 1-метокси-4-фенилнафталин (**IIIа**), деметилированный в 4-фенилнафтол-1 (**IVа**). Аналогично получен ряд замещ. метоксинафталинов (**IIIб—ж**), 1-окси- (**IVб—г**) и 2-окси-нафталинов (**Vа—д**). Так из **I** и α-тетралона (**VI**) образуются **IIIб** и **IVб**; из **I** и *м*-метил- (**VII**) или *п*-метилциклогексанона (**VIII**) получены соответственно **IVв** и **IVг**; из 6-бром-2-метоксинафталина (**IX**) и **II** образуются **IIIв** и **Vв**, из **IX** и **VI** получены **IIIг** и **Vб**; C_6H_5Br и 6-метокситетралона-1 (**X**) дают **IIIд** и **Vв**; из α-бромнафталина (**XI**) и **X** образуются **IIIе** и **Vг**; из C_6H_5Br и 7-метокситетралона-2 (**XII**) получены **IIIж** и **Vд**. Конденсацией *бис*-(*п*-метоксифенил)-ацетальдегида (**XIII**) с $CH_2(COOH)_2$ получена γ,γ-*бис*-(*п*-метоксифенил)-винилуксусная к-та (**XIV**), которая с $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COONa циклизуется до **IVд**. Декарбоксилированием 5-метокси-4-(*о*-метоксифенил)-нафтол-1-карбоновой-3 к-ты (**XV**) с Cu получен арилнафтол **IVе**. При окислении **IVб—е**, **Vа—д** и замещ. нафтолов (**IVж**) и (**Vе, ж**) нитрозодисульфонатом К (**XVI**) по Тейберу (РЖХим, 1955, 48883) образуется ряд замещ. нафтохинонов-1,2 (**XVIIа—н**). Окислением нафтолов (**IVз—к**) с помощью **XVI** получены соответственно динафтил-1,1′-дихинон-3,4,3′,4′ (**XVIII**), 2-метил- (**XIXа**) и 5-метоксинафтохинон-1,4 (**XIXб**).

Неуказанные R везде H; **IIIа** R = OCH_3, R^3 = C_6H_5; б R=OCH_3 R^3 = $C_{10}H_7$-1, в R^1 = OCH_3, R^4 =циклогексенил; г R^1=$C_{10}H_{17}$-1, R^4 = OCH_3; д R^1 = OCH_3 R^3 = C_6H_5; е R^4 = OCH_3, R^2 = $C_{10}H_7$-1; ж R^1 = OCH_3, R^4 = C_6H_5; **IV** R = OH а R^3 = C_6H_5; б R^3=$C_{10}H_7$-1; в R^3 = *м*-$C_6H_4CH_3$; г R^3 = *п*-$C_6H_4CH_3$; д R^3 = *п*-$CH_3OC_6H_4$, R^5 = OCH_3; е R^3 = *о*-$CH_3OC_6H_4$, R^5 = OCH_3; ж R^3 = CH_3; з R^3 = *п*-$HOC_{10}H_7$-1; и R^1 = CH_3; к R^5 = OCH_3; **V** R^1 = OH; а R^4 = C_6H_5; б R^4 = $C_{10}H_7$-1; в R^5 = C_6H_5; г R^5 = $C_{10}H_7$-1; д R^5 = C_6H_5; е R^4 = OCH_3; ж R^4 = Br; **XVIIа** R = $C_{10}H_7$-1; б R = *м*-$CH_3C_6H_4$; в R = *п*-$CH_3C_6H_4$; г R^3 = C_6H_5; д R_2=$C_{10}H_7$-1; е R^1 = C_6H_5, ж R_2 = C_6H_5, з R^3 = OCH_3, и R^3 = OCH_3; к R = *п*-$CH_3OC_6H_4$, R^3 = OCH_3; л R = *о*-$CH_3OC_6H_4$, R^1 = OCH_3; м R=CH_3; н R = R^2 = Br; о R = $NHCH_2COOC_2H_5$

В аналогичных условиях 4-хлорнафтол-1, 4-окси- и 3-оксинафтойная-1 к-та не дают хинонов. При взаимодействии 1,2-нафтохинона (**XX**) и $H_2NCH_2COOC_2H_5$ (**XXI**) образуется 4-(карбэтоксиметиламино)-нафтохинон-1,2 (**XVIIо**). Описан синтез нафтохинон-1,2-карбоновой-4 к-ты (**XXII**) из 3-нитронафтойной-1 к-ты (**XXIII**). Из соответствующих аминов синтезированы 6,7-бензоизатин (**XXIV**), 5-фенил-(**XXV**) и 5-(α-нафтил)-6,7-бензоизатин (**XXVI**). Из 4,4-диаминодинафтила-1,1 (**XXVII**) получен лишь *бис*-(3-окси-3-карбэтокси-6,7-бензооксиндолил)-5,5′ (**XXVIII**). К **I** (из 75 *г* 4-бром-1-метоксинафталина, т. кип. 183—195°/15—20 *мм*,

16,2 *г* Mg, 525 *мл* эфира и 37,5 *г* C_2H_5Br) прибавляют 62,5 *г* **II**, полученное в-во (33 *г*, т. кип. 200—280°/15—20 *мм*) дегидрируют в присутствии S (РЖХим, 1957, 68830) и получают **IIIа**, т. кип. 200—300°/15—20 *мм*, т. пл. 83°. К р-ру 25 *г* **IIIа** в 375 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют порциями 87,5 *мл* 48%-ной HBr, кипятят 6 час., выливают в воду, экстрагируют толуолом и выделяют **IVа**, выход 16 *г*, т. пл. 139—140° (из CH_2Cl_2-гексана). Аналогично из **I** и **VI** получают в-во (40 *г*, т. кип. 250—350°/35 *мм*), 28 *г* которого дегидрируют в **IIIб**, выход 16,4 *г*, т. пл. 170—171° (из лед. CH_3COOH). Р-р 10 *г* **IIIб** в 300 *мл* лед. CH_3COOH обрабатывают 35 *мл* 48%-ной HBr, выливают в воду, осадок кипятят с 1 *л* 5%-ной NaOH, выделяют **IVб**, выход 5,5—6 *г*, т. пл. 180—182° (из бзл.). Аналогично **IVа** получают **IVв**, т. пл. 105° (из CH_2Cl_2-гексана); **IVг**, т. пл. 142—143° (из гексана). Продукт, полученный из 52 *г* **IX** (т. пл. 108° (из сп.)) и 53 *г* **II**, нагревают при 160° 1 час с 10 *г* $KHSO_4$ и получают **IIIв**, выход 23 *г*, т. кип. 200—300°/35 *мм*, т. пл. 127° (из бзл.-лигр.). Дегидрируют 17,2 *г* **IIIв** и получают 13,5 *г* в-ва с т. кип. 180—280°/15—20 *мм*, т. пл. 148° (из лед. CH_3COOH), из которого деметилированием получают **Vа**, выход 78 *г*, т. кип. 230—305°/15 *мм*, т. пл. 174—175°. Аналогично из 56 *г* **IX** и **VI** получают 27 *г* дигидрометоксидинафтила, т. пл. 135° (из бзн.), и далее **IIIг**, выход 22,5 *г*, т. кип. до 340°/15—20 *мм*, т. пл. 139° (из лед. CH_3COOH). Из 10,6 *г* **IIIг** получают **Vб**, выход 7 *г*, т. пл. 132—133° (из CH_2Cl_2). Подкисляют при ~0° 50%-ной H_2SO_4 р-р К-плава Na-соли тетралинсульфоновой-6 к-ты, содержащей NaCl, отделяют K_2SO_4, осадок и фильтрат экстрагируют C_6H_6, перегоняют при 15 *мм* и получают тетралол-6, т. пл. 96° (бензоилпроизводное, т. пл. 94°), окислением которого (Burnop V. C. E. и др., J. Chem. Soc., 1940, 727) получают **X**, т. кип. 160—215°/30—40 *мм*, т. пл. 78—79° (из бзл.-лигр.). В р-р 28 *г* 2,7-диметоксинафталина, т. пл. 133—134° (из сп.), в 400 *мл* абс. спирта вносят (4 часа, ~115°, N_2) 29,5 *г* Na, отгоняют бóльшую часть спирта, гидролизуют HCl, экстрагируют эфиром и получают **XII**, выход 17 *г*, т. кип. 160—185°/15 *мм*. Аналогично описанному выше из C_6H_5Br и **X** получают 9,7 *г* **IIIд**, из которого обычным методом получают **Vв**, выход 2,7 *г*, т. пл. 104°; из 82 *г* **XI** и 35 *г* **X** (кипятят 8 час.) образуется **IIIе**, выход 11 *г*, т. кип. 270—290°/15 *мм*, и **Vг**, выход 3 *г*, т. пл. 149,5° (из CH_2Cl_2-гексана); из 40 *г* C_6H_5Br и 33 *г* **XII** (3 часа) получают **IIIж**, выход 15—16 *г*, т. кип. 130—250°/15—20 *мм*, т. пл. 70—75° (из сп.-бзн.), и далее **Vд**, выход 2,35 *г*, т. пл. 159° (из бзл.-бзн.). К смеси 57 *г* *n*-бромანизола (**XXIX**), 73 *мл* тетрагидрофурана и 22 *г* Mg добавляют несколько капель C_2H_5Br, приливают 114 *г* **XXIX** и 200 *мл* эфира и затем смесь 39 *г* этилового эфира этоксиуксусной к-ты и равного объема эфира, после обычного разложения эфирный остаток кипятят 6 час. с 300 *г* 85%-ной HCOOH и через несколько дней (0°) отделяют **XIII**, выход 57 *г*, т. пл. 104° (из сп.). Кипятят 3 часа при ~100° 24 *г* **XIII**, 28 *г* $CH_2(COOH)_2$ и 40 *г* C_5H_5N, добавляют еще 28 *г* $CH_2(COOH)_2$ и 40 *г* C_5H_5N, кипятят 3 часа, полученную к-ту (17,4 *г*) экстрагируют эфиром, эфир испаряют и остаток переводят в метиловый эфир **XIV** (**XIVа**), выход 13,2 *г*, т. кип. 200—270°/15—20 *мм*, т. пл. 71° (из этилацетата-бзн.); **XIV**, т. пл. 85° (из этилацетата-бзн.). Циклизуют 3,5 *г* **XIV** с $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COONa и получают **IVд**, выход 2,5—3 *г*. Декарбоксилируют 1 *г* **XV** в 10 *мл* хинолина и 0,5 *г* Cu и получают **IVе**, выход 0,95 *г*, т. пл. 160—161° (из CH_2Cl_2). Р-р 2,1 *г* **IVб** в 600 *мл* ацетона быстро вносят в р-р 6 *г* **XVI** (РЖХим, 1955, 48883) и через 1—2 дня отделяют **XVIIа**, выход 1,9—2 *г*, т. пл. 192° (из водн. ацетона); феназин (Ф), т. пл. 193—194°. Аналогично получают следующие **XVII** (указаны в-во, т. пл. в °C): **б**, 118 (из водн. ацетона); **в**, 120 (из водн. ацетона); **г**, 145 (из водн. ацетона); **д**, 170—171 (из бзл.-ацетона); **е**, 170 (из ацетона; Ф, т. пл. 177—178° (из сп.-лед. CH_3COOH); **ж**, 161—163 (из водн. диоксана); **з**, ~165 (из сп.). Аналогично из 335 *мг* **Vе** получают **XVIIи**, выход 180 *мг*, т. пл. 121°; из 2,6 *г* **IVд** образуется **XVIIк**, выход 2 *г*, т. пл. 197—198° (из водн. диоксана); из 216 *г* **IVе** получают **XVIIл**·H_2O, выход 170 *мг*, т. пл. 163—164° (из водн. диоксана); Ф, т. пл. 216° (из CH_3OH-диоксана); из 790 *мг* **IVж** образуется **XVIIм**, выход 680 *мг*, т. пл. 107—109° (разл.); из 1,12 *г* **Vж** получают **XVIIн**, выход 950 *г*, т. пл. 169—170° (разл., из бзл.); 221 *мг* **IVз** дают **XVIII**, выход 160 *мг*, т. пл. 289° (из $C_6H_5NO_2$); дифеназин, т. пл. 385°; из 800 *мг* **IVи** (т. пл. 61°) получают **XIXа**, выход 400 *мг*, т. пл. 104,5° (из CH_3OH); из **IVк** образуется **XIXб**, т. пл. 181° (разл.). Смешивают при 40° р-р 1,6 *г* **XX** в 150 *мл* спирта с р-ром 1 *г* **XXI** в 30 *мл* спирта, через ~16 час. отделяют **XVIIо**, выход 0,7 *г*. Нитруют р-р 85 *г* ангидрида нафталевой к-ты в 500 *мл* конц. H_2SO_4 51 *г* $NaNO_3$ и получают ангидрид нитронафталевой к-ты, выход 50 *г*, т. пл. 244° (из лед. CH_3COOH), из которого (Leuck G. J. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1929, **51**, 1831) получают **XXIII**. Гидрируют р-р 5 *г* **XXIII** в 100 *мл* диоксана на скелетном Ni, оттоняют диоксан, добавляют 115 *мл* 33%-ной H_2SO_4 и получают сульфат 3-аминонафтойной-1 к-ты (**XXX**), выход 50%. Растворяют 8 *г* **XXX** в 120 *мл* воды и 4 *г* конц. H_2SO_4, р-р диазотируют при 0° р-ром $NaNO_2$ в 10 *мл* воды, добавляют порциями в 320 *мл* 60%-ной H_2SO_4 (при 90°) и выделяют 3-оксинафтойную-1 к-ту (**XXXI**), т. пл. 241—242°. Сочетают диазосоединение из 1,86 *г* сульфаниловой к-ты с 1,075 *г* **XXXI**, азокраситель растворяют в 2 н. NaOH при 50°, медленно добавляют $Na_2S_2O_4$ до образования желтого окрашивания и при подкислении выделяют 3-окси-4-аминонафтойную-1 к-ту (**XXXII**). Окисляют **XXXII** 1,4 *мл* ~30%-ной HNO_3 и получают **XXII**, выход 200 *мг*, т. пл. 163—164° (из лед. CH_3COOH). Из 20 *г* α-нафтиламина (Dethloff W., Schreiber K., Chem. Ber., 1950, **83**, 157) получают **XXIV**, выход 18 *г*, т. пл. 254—256° (из $NO_2C_6H_5$). Кипятят 2 часа 4 *г* 4-фенилнафтиламина-1 с 6 *г* гидрата диэтилового эфира мезоксалевой к-ты (**XXXIII**) и 50 *мг* лед. CH_3COOH, смесь выливают в 2 *л* 5%-ного NaOH, при 80—90° через р-р пропускают воздух, подкисляют, размешивают 15 мин. и отделяют **XXV**, выход 2,8 *г*, т. пл. 237—238° (из водн. диоксана). Аналогично из 4-аминодинафтила-1,1 получают **XXVI**, т. пл. 277—278° (из водн. диоксана). Растворяют 1,1′-азонафталин (из 28 *г* α-нафтиламина) в 1 *л* лед. CH_3COOH, смешивают при 25° с р-ром 60 *г* $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 240 *г* ~17%-ной HCl, добавляют 150 *мл* конц. HCl, через 3 часа осадок отделяют, кипятят с 1,75 *л* ~1%-ной HCl и добавлением H_2SO_4 выделяют сульфат, который кипятят 15 мин. с 5%-ной NaOH и получают **XXVII**, выход 7—8 *г*, т. пл. 198°. Кипятят 2 часа 15 *г* **XXVII**, 21 *г* **XXXIII** и 150 *мл* лед. CH_3COOH, через 2 дня (~20°) осадок растворяют в 50 *мл* диоксана и добавлением ~50—100 *мл* $C_2H_4Br_2$ выделяют **XXVIII**, выход 9,5 *г*, т-ра плавления 228—230°.

Р. Журин

64447. Дополнение к статье «Модельные дегидразы на основе хинона и изатина». Кассебаум (Nachtrag zur Arbeit «Dehydrasemodelle auf Chinon- und Isatin-Basis». Cassebaum Heinz), Chem. Ber., 1958, **91**, № 1, 246 (нем.)

Раствор калийнитрозодисульфоната при получении 4-α-нафтилнафтохинона-1,2 приготавливается так же, как при получении 4-фенилнафтохинона-1,2 (см. пред. реф.).

В. Беликов

64448. Некоторые анилинохиноны и N-замещенные имины 2-окси-1,4-нафтохинонов. Баракат, Шехаб, эль-Садр (Some anilinoquinones and N-substituted 2-hydroxy-1 : 4-naphthaquinone imines. Bara-

kat M. Z., Shehab S. K., El-Sadr M. M.), J. Chem. Soc., 1958, Febr., 901—902 (англ.)

Присоединением в зависимости от т-ры и р-рителя одной или двух молекул $C_6H_5NH_2$ (I) к 1,4-бензохинону (II) получены соответственно моно- (III) или дианилинохиноны (IV), по-видимому, через соответствующие промежуточные продукты присоединения I к II, окисляющиеся затем второй молекулой II в III или IV (ср. Suida, Suida, Liebigs Ann. Chem., 1918, **416**, 113). При проведении р-ции в сильно разб. CH_3COOH при т-ре $< 5°$ наряду с IV (основным продуктом р-ции) получено $\sim 20\%$ III. При 25° образуется исключительно IV. Взаимодействием Na-соли 1,2-нафтохинон-4-сульфокислоты (V) с *n*-(VI), *м*-(VII) или *о*-(VIII) $ClC_6H_4NH_2$ синтезированы N-замещ. 2-окси-1,4-нафтохинонимины как возможные химиотерапевтич. препараты. К 2,16 *г* II в 0,2 *л* воды добавляли р-р 0,93 *г* I в 75 *мл* воды + CH_3COOH (по 5 *мл*, 0°); через 15 мин. отфильтровывали III, т. пл. 139° (разл.; из петр. эф.). В тех же условиях, но с 2 молями I (25°, 30 мин.), получали IV, т. пл. 224° (разл.; из $C_6H_5NO_2$). Аналогично взаимодействием II с VII и VIII получали соответственно 2-*м*-хлоранилино-II, т. пл. 106° (разл.), и 2-*о*-хлоранилино-II, т. пл. 110—111° (разл.). Получены также 2,5-ди-*о*-хлоранилино-II, т. пл. 220—222° (разл.; из сп.), 2,5-ди-*м*-хлоранилино-II, т. пл. 270—272° (разл.), и 2,5-ди-*n*-броманилино-II, т. пл. $> 300°$. Смешением (10 мин.) 1,275 *г* VI в 40 *мл* спирта с 5,2 *г* V в 200 *мл* воды получили 2-окси-1,4-нафтохинон-*n*-хлорфенилимин, т. пл. 280—282° (разл.; из ацетона). Аналогично получали *м*-хлорфенилимин (т. пл. 292—294°), *о*-хлорфенилимин, (т. пл. 266°, разл.) и *о*-оксифенилимин (т. пл. 246—248°, разл.)-2-окси-1,4-нафтохинона.

Г. Крюкова

64449. **Получение 7-нитро-1-нафтиламина и 7,7′-динитро-1,1′-азонафталина. Шайн** (Preparation of 7-nitro-1-naphthylamine and 7,7′-dinitro-1,1′-azonaphthalene. Shine H. J.), J. Organ. Chem., 1958, **23**, № 2, 318—319 (англ.)

Синтезирован 7-нитро-1-нафтиламин (I) по ранее известному методу (Schroeter G., Ber., 1930, **64**, 1308) нагреванием 0,5 *г* оксима 7-нитро-α-тетралона (II) с 0,5 *г* ацетата II (III) в 6 *мл* CH_3COOH и 0,2 *мл* $(CH_3CO)_2O$ 30 мин. при $\sim 100°$ в токе HCl-газа с последующей обработкой осадка р-ром CH_3COONa; выходы I 35,6—40%, т. пл. 130—131° (из водн. сп., содержащего NH_3). Диазотированием и сочетанием 3,66 *г* I (Cohen S., Oesper R. E., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 1936, 8, 306) получено 4 *г* неочищ. продукта, из которого после 7-часовой экстракции спиртом извлекают $CHCl_3$ (экстракция 6 час.) 7,7′-динитро-1,1′-азонафталин с выходом (неочищ.) 37,6%, т. пл. 311—312° (из бзл.). 30 *г* 7-нитро-α-тетралона в 400 *мл* спирта нагревают с 75 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ и 75 *г* CH_3COONa в 150 *мл* воды и 350 *мл* спирта до растворения, через $\sim$ 12 час. добавляют 1,8 *л* воды и отфильтровывают 98,5% II, т. пл. 169—170,5°. 2 *г* II в 10 *мл* пиридина и 10 *мл* CH_3COOH охлаждают 3 часа, осадок растворяют в спирте и подкисляют 10%-ной HCl (5 *мл*); получают 95% III, т. пл. 114,5—115,5°; на свету окрашивается в розовый, затем в коричневый цвет.

Г. К.

64450. **Исследование изодиазотатов. Сообщение IV.** 1,8-Диокси-2,7-*бис*-фенилазонафталиндисульфо - 3,6-кислота. Адамо (L'acido 1,8-diossi-2,7-bisfenilazo-3,6-naftalindisolfonico. Nota IV. Ricerche sugli isodiazotati. Adamo Giuseppe), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 12, 1492—1498 (итал.)

Сочетанием 1,8-диокси-2-фенилазонафталиндисульфо-3,6-кислоты (I) с $C_6H_5N_2Cl$ (II) в сильно щел. среде получена 1,8-диокси-2,7-*бис*-фенилазонафталиндисульфо-3,6-кислота (III). Соли, образованные III с щел.-зем. металлами, могут найти применение в аналитич. химии вследствие своей малой растворимости в воде. Меньшая растворимость солей III сравнительно с солями 1-амино-8-окси-2,7-*бис*-фенилазодисульфо-3,6-кислоты объясняется наличием в III двух оксигрупп. К р-ру 0,1 моля I в ~ 200 *мл* 10%-ного р-ра NaOH при 0° медленно прибавляют р-р 0,1 моля II, отфильтровывают Na-соль III и обработкой разб. CH_3COOH выделяют III; т. разл. $\sim 240°$ (из CH_3OH). III растворяют в избытке конц. р-ра NaOH и добавлением спирта осаждают $C_{22}H_{12}O_8N_4S_2Na_4$. К сильно разб. р-ру $(CH_3COO)_2Ca$ (не выше 10 γ/*мл* Ca^+) прибавляют 1%-ный водн. р-р III, осадок Ca-соли III отфильтровывают, промывают разб. ($< 1\%$) р-ром III и ацетоном и высушиванием в вакууме над H_2SO_4 получают $C_{22}H_{14}O_8N_4S_2Ca \cdot 4H_2O$; при 150°, 8 час., образуется моногидрат. При добавлении $(CH_3COO)_2Ca$ к 1%-ному р-ру Na-соли III выпадает $C_{22}H_{12}O_8N_4S_2Na_2Ca \cdot 3H_2O$. Определена растворимость ряда солей III в воде (перечисляются катион, растворимость в γ/*мл* при pH 2,5 и pH 9,5): Li, 400, 90; Cu, 50, 100; Ag, 2000, 200; Be, 800, 40; Mg, 4, 10; Ca, 0,5, 400; Zn, 120, 60; Sr, 40, 60; Cd, 300, 30; Ba, 90, 600; Hg^+, 200, —; Hg_2^+, 1000, —; Al, 200, 50; Ti, 150, 200; Sn^{2+}, 60, 80; Pb, 6, 10; Bi, 20, 100; Cr, 170, 170; Mn, 90, 55; Fe^{2+}, 50, 55; Fe^{3+}, 100, 100; Co, 70, 70; Ni, 80, 60; UO_2, 500, 1000. Приведена кривая УФ-спектра III. Сообщение III, РЖХим, 1958, 17896.

П. Аронович

64451. **Синтез 1,8-аминонафтол-3,6-дисульфокислоты. Цой Сам Ер, О Тхе Хо, Чен Ун Ам,** Хвахак ка хвахак коноц, Ж. химии и хим. пром-сти, 1957, № 2. 83—91 (кор.)

Изучены условия превращения 1-аминонафталин-3,6,8-трисульфокислоты (I) в 1-амино-8-нафтол-3,6-дисульфокислоту (II) под действием NaOH. NaOH брали в кол-ве 83,99% от I. При использовании NaOH оптимальными условиями были: NaOH и Na_2CO_3 взяты в пропорции 1 : 1,5; вода составляла 30—40% от используемого кол-ва Na_2CO_3; т-ру доводили до 180—184°. При использовании I благоприятными условиями оказались: т-ра 178—180°; время нагревания 15—30 мин.; брали 15 *г* 85%-ной I, 12,5 *г* Na_2CO_3; 25—26 *мл* воды; NaCl в кол-ве 0,7 — 3 *г* значительного влияния на выход II не оказал. 25%-ный аммиак в кол-ве 0,7—7 *г* оказывал понижающее действие на выход II. II получен в кол-ве 35% от используемого кол-ва нафталина, из которого получали I.

А. Шилков

64452. **Синтез дифеновой кислоты окислением фенантрена. Като, Сиода** (Kato Shimpachiro, Shioda Hirohisa), Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, **15**, № 12, 637—639 (японск.)

Обсуждены способы получения дифеновой к-ты (I) из фенантрена (II), описанные в литературе. Проверены наилучшие из них. Наибольший выход I (55—60%) при непосредственном окислении II получен по описанному способу (Charrier, Moggi, Gazz. chim. ital., 1927, **57**, 736) добавлением (140 мин.) 60 *г* 31,4%-ной H_2O_2 к р-ру 17,8 *г* 93%-ного II в 200 *мл* лед. CH_3COOH и нагреванием (4 часа, 90—93°); при использовании 76%-ного II выход снижается и очистка I затруднена. Наилучшие результаты (выход I 70%, считая на II) дало 2-ступенчатое окисление: II → фенантренхинон (III) → I (см. Linstead и др., J. Chem. Soc., 1939, 855). Окисление III проведено аналогично вышеописанному, выход I, считая на III, 90—95%.

Л. Яновская

64453. **Синтез 1-метокси-5,6-метилендиоксифенантрена. Сираи, Ода, Тоёнака** (Shirai Hideaki, Oda Noriichi, Toyonaka Keiko), Нагоя сирицу дайгаку якугакубу киё, Bull. Nagoya Univ. Pharmac. School, 1957, № 5, 58—60 (японск.)

3,4 *г* Na-соли 6-бромгомопипрониловой к-ты, 2,2 *г* 2-метокси-6-нитробензальдегида и 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$

нагревают 32 часа при 120°, добавляют 40 *мл* воды, нагревают 30 мин., упаривают в вакууме, обрабатывают 200 *мл* 5%-ного NH_4OH, промывают эфиром, подкисляют, извлекают этилацетатом и получают 2-метокси-6-нитро-α-(3′,4′-метилендиокси-6′-бромфенил)-коричную к-ту (I), выход 62,3%, т. пл. 260—261° (разл.; из CH_3OH). К 9 *г* $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 22 *мл* воды и 20 *мл* конц. NH_4OH добавляют по каплям р-р 1,5 *г* I в 15 *мл* 5%-ного NH_4OH, нагревают 15 мин., фильтруют, подкисляют до pH 5, извлекают C_6H_6 и получают 2-метокси-6-амино-α-(3′,4′-метилендиокси-6′-бромфенил)-коричную к-ту (II), выход 71,7%, т. пл. 202—203° (из бзл.). 0,3 *г* II в 7 *мл* CH_3OH и 4,3 *мл* 20%-ной H_2SO_4 диазотируют при 0° посредством 3 *мл* 1 н. $NaNO_2$, через 30 мин. добавляют 3 *мл* воды и разлагают по Гаттерману, добавляя 0,3 *г* порошка Cu при ~ 20° и затем, нагревая на водяной бане в течение часа, обрабатывают NH_4OH, подкисляют, извлекают эфиром и получают 0,06 *г* 1-бром-3,4-метилендиокси-8-метоксифенантренкарбоновой-10 к-ты (III), т. пл. 265—285° (из CH_3OH). 0,06 *г* III подвергают восстановлению в 60 *мл* спирта + 30 *мл* 10%-ного спирт. KOH в присутствии 0,2 *г* Pd/C и получают 1-метокси-5,6-метилендиоксифенантренкарбоновую-9 к-ту (IV), выход 17,6%, т. пл. 269—270° (из CH_3OH). 0,04 *г* IV декарбоксилируют, нагревая с 5 *мл* хинолина и 0,2 *г* порошка Cu 10 мин. при 180—200° и 20 мин. при 250—280°, и получают 1-метокси-5,6-метилендиоксифенантрен, выход 29,4%, т. пл. 87—88° (из CH_3OH); пикрат, т. пл. 180° (разл., из сп.). Аналогично I получена 2-метокси-α-(3′,4′-метилендиоксифенил)-коричная к-та, выход 60,5%, т. пл. 219—220° (из разб. CH_3COOH). Л. Яновская

64454. Синтез тетрагидрофуранов. I. Продукты конденсации 2,2,5,5-тетраметилтетрагидрофуранона-3 с различными альдегидами. II. Синтез 2,2,5,5-тетраметилтетрагидрофуранилуксусной-3 кислоты. Тамато (Tamate Eisiro), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 9, 1293—1297, 1297—1299 (японск.)

I. В результате гидратации и дегидратации 2,5-диметилгексин-3-диола-2,5 (I) при обработке $HgSO_4$ и H_2SO_4 получают 2,2,5,5-тетраметилтетрагидрофуранон-3 (II), который конденсируют с альдегидами и получают 2,2,5,5-тетраметил-4-алкилиден-(или -арилиден)-тетрагидрофураноны-3 $RCH{=}C_8H_{12}O_2$ (III). Из III, R = *о*-$NO_2C_6H_4$, при гидрировании и дегидратации образуется 1,1,3,3-тетраметилфурано-[4,3-b]-хинолин (IV). Смесь 100 *г* I, 300 *мл* 10%-ной H_2SO_4 и 15 *г* $HgSO_4$ нагревают при 100° до расслоения. Разгонкой из верхнего слоя выделяют 90 *г* II, т. кип. 67—68°/41 *мм*, т. кип. 149—150°, $n^{16,5}D$ 1,4255. Из водн. слоя с паром отгоняют 2 *г* 2,5-диметилгексадиен-1,5-ина-3, т. кип. 32°/17 *мм*, $n^{18}D$ 1,4908, и 2-метилгексен-5-ин-3-ол-2, т. кип. 72°/20 *мм*, $n^{17}D$ 1,4738. К смеси 28 *г* II и 21 *г* *н*-C_3H_7CHO за 1 час при 15° добавляют р-р 2,5 *г* KOH в 1,7 *мл* воды, 5 *г* спирта, оставляют на 12 час., нагревают 3 часа при 50—60°, нейтрализуют 10 *мл* 10%-ной H_2SO_4 и разгонкой выделяют 8,1 *г* III, R = *н*-C_3H_7, т. кип. 88—90°/11 *мм*, $n^{16}D$ 1,4550; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 98—100° (из сп.); семикарбазон, т. пл. 150—151°. Аналогично получают III (указаны R, выход в %, константы): *изо*-C_3H_7, 26,8, т. пл. 48,5—50°, т. кип. 81—83°/9 *мм*, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 146—148°; $C_6H_5CH{=}CH$, 80, т. пл. 95—96°; 3,4-$OCH_2OC_6H_3$, 90, т. пл. 88—89°, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 171—173°; 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3$, 95, т. пл. 157—158°, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 160—161°; *о*-$NO_2C_6H_4$, 90, т. пл. 101—102°, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 189° (разл.); *м*-$NO_2C_6H_4$, 43, т. пл. 78—79°, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 196—197°; *п*-$N(CH_3)_2C_6H_4$, 74, т. пл. 153—154°, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 162—163°; α-фурил, 85, т. кип. 100—101°/1,5 *мм*, $n^{16}D$ 1,5685, динитрофенилгидразон, т. пл. 194—196°. При гидрировании в спирте над $Pd/CaCO_3$ III, R = *н*-C_3H_7, *изо*-C_3H_7, 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3$ и α-фурил, дают дигидропроизводные соответственно, т. кип. 70—71,5°/4 *мм*, $n^{16}D$ 1,4380; т. кип. 93—95°/20 *мм*, $n^{16}D$ 1,4485; т. пл. 71—72°, т. кип. 81—82°/2 *мм*, $n^{16}D$ 1,4778. III, R = *о*-$NO_2C_6H_4$, в аналогичных условиях дает тригидропроизводное IV, т. пл. 117—118°. Приведены кривые ИК-спектров II, III, (R = *изо*-C_3H_7) и IV.

II. При конденсации II с циануксусным эфиром (V) получают цианоэфир (VI), который после обработки щелочью превращается в к-ту (VII). Последняя при гидрировании дает 2,2,5,5-тетраметилтетрагидрофуранилуксусную-3 к-ту (VIII). Кипятят 32 *г* II с 28 *г* V,

$(CH_3)_2C$ … $C(CH_3)_2$ =C(R)COOR′ VI R = CN, R′ = C_2H_5; VII R = R′ = H

$(CH_3)_2C$ … $C(CH_3)_2$ —CH_2COOH IX

12 *г* CH_3COOH и 3,5 *г* CH_3COONH_4 в 50 *мл* C_6H_6 с отделением воды 22 часа. Получают VI, выход 35%, т. кип. 102—104°/2 *мм*, т. пл. 50—51° (из сп.). Кипятят 2 *г* VI с 3 *г* 50%-ного водн. KOH. Получают VII, т. пл. 176—178° (из воды). Гидрируют 0,2 *г* VII в CH_3OH над $Pd/CaCO_3$ при 16°, повышенном давлении, получают VIII, т. пл. 156—157° (из воды). При гидрировании VI над $Pd/CaCO_3$ (3 часа при 15°) и последующем омылении KOH из продуктов р-ции выделяют к-ту (IX). Приведены кривые ИК-спектра VII—IX. Н. Швецов

64455. Короткий синтез 3-метилфурана. Корнфорт (A short synthesis of 3-methylfuran. Cornforth J. W.), J. Chem. Soc., 1958, March, 1310 (англ.)

Найден удобный метод синтеза 3-метилфурана (I) путем циклизации диэтилацеталя 3,4-эпокси-3-метилбутаналя (II), полученного из 2-метилаллилхлорида, Mg и этилового эфира ортомуравьиной к-ты. Смесь 10 *г* II и 1 *л* 0,1 н. H_2SO_4 разгоняют на колонке и выделяют I, выход 57%, т. кип. 65—65,5°/749 *мм*, $n^{19}D$ 1,4330. Т. Краснова

64456. Превращения фуранов в 1,4-дикетоны. I. Получение некоторых алкилфуранов. Фетизон, Баранже (Les dicétones-1,4 à partir des furannes. I.— Préparation et caractérisation de quelques alcoylfurannes. Fétizon Marcel, Baranger Pierre), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 11—12, 1311—1316 (франц.)

С целью дальнейшего превращения в 1,4-дикетоны осуществлен синтез различных алкилфуранов (Ia—и) из α-ацилфуранов (IIa—з). Для ИК-спектров I наиболее характерны частоты в области 1500—1650 *см*$^{-1}$; все I дают в р-ре диоксана четкую цветную р-цию с хлор- или броманилом (окраска зависит от степени замещенности I). Хотя I дают с малеиновым ангидридом (III) нестойкие соединения, из α-фурилацетона (IV) и III был выделен аддукт (V) с т. пл. 147° (разл.), гидрированный затем над $Pd/SrCO_3$ до дигидро-V, т. пл. 110—111°. Ацилирование фуранов в ядро хлорангидридами или ангидридами к-т проводилось по Фриделю—Крафтсу ($SnCl_4$); кетоны восстанавливались $N_2H_4 \cdot H_2O$. К 200 *г* IIa в 1 *кг* $C_2H_4(OH)_2$ добавляют при охлаждении 120 *мл* 98%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$, через 2 часа добавляют 20 *мл* 10 н. NaOH, нагревают 45 мин. при 100° и 1 час при 145°, отгоняя при этом Ia; аналогично получены Iб (из IIб) и Iв (из IV), выход Ia — в 85—97%, т. кип. 63°/740, 91°/768 и 113—114°/771 *мм*, *nD* 1,4343 (20°), 1,4400 (21°) и 1,4409 (22,5°) соответственно. К 96 *г* IIa и 150 *г* $CH_3CHClCOOC_2H_5$ при т-ре от —10 до —18° добавляют 70 *г* сухого CH_3ONa, оставляют на 12 час. и добавляют 20 *мл* воды и 80 *г* KOH в 300 *мл* CH_3OH; через 3 часа выливают в воду, добавляют эфир, нейтрализуют H_3PO_4 и получают IV, выход 60%, т. кип. 90°/33 *мм*, $n^{19}D$ 1,4779; семикарбазон (СК), т. пл. 177°

(из разб. сп.). Получены II [приведено в-во, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, *n*, *D* (в скобках т-ра в °С), т. пл. в °С СК и 2,4-динитрофенилгидразона (ДНФГ)]: **в**, 50—61, 100—101/25, 1,5157 (15), 190—191, 210; **г**, 63, 100/22, 1,5072 (14), 158, 225—227; **д**, 63, 116—117/28, 1,5028 (18),

$$\overline{\mathrm{OCR''' = CR''CR' = CR}}$$

Неуказанные R везде H; Ia R = CH_3; **б** R = C_2H_5; **в** R = C_3H_7; **г** R = CH_3, R''' = C_2H_5; **д** R = CH_3, R''' = C_3H_7; **е** R = CH_3, R''' = C_4H_9; **ж** R = CH_3, R''' = *изо*-C_3H_7; **з** R = CH_3, R''' = *изо*-C_3H_7; **и** R = R''' = C_2H_5; **к** R = R''' = C_3H_7; **л** R = R''' = CH_3, R' = C_2H_5; **м** R = R''' = CH_3, R' = C_3H_7; **н** R = R' = R'' = R''' = CH_3; IIа R = CHO; **б** R = $COCH_3$; **в** R = CH_3, R''' = $COCH_3$; **г** R = CH_3, R''' = COC_2H_5; **д** R = CH_3, R''' = COC_3H_7; **е** R = C_2H_5, R''' = $COCH_3$; **ж** R = C_3H_7, R'''COC_2H_5; **з** R = R''' = CH_3, R' = C_2H_5, R'' = $COCH_3$

151, 170; **е**, 50, 107/34, 1,5070 (21), 162, 206; **ж**, 63, 112—113/13, 1,4991 (21), 141, 134. Из этих II получены I (приведено в-во, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, *nD*, в скобках т-ра в °С): **г**, 75—86, 117—118/760, 1,4400 (18); **д**, 89, 138/773, 1,4482 (25); **е**, 90, 164/750, 1,4560 (14); **и**, 93, 138/768, 1,4518 (21); **к**, 90, 174—175/770, 1,4543 (18). Аналогично из 2,5-диметилфурана (**VI**) через 3-CH_3CO-**VI** и 3-C_2H_5CO-**VI** [выход 61 и 72%, т. кип. 90/19 и 94—95°/2 *мм* (а также 102—103°/21 *мм*, т. пл. 22°), $n^{20}D$ 1,4882, —; СК, т. пл. 199—201 и 163°; ДНФГ, т. пл. —, 171°] синтезированы **Iл** и **Iм**, выход 84 и 76%, т. кип. 144—145/736 и 160°/771 *мм*, $n^{17}D$ 1,4532 и $n^{20}D$ 1,4686. Взаимодействием 100 *г* **IIв** с CH_3MgJ получены 62 *г* 2-(5-метилфурил-2)-пропанола-2 (т. кип. 77—80°/15 *мм*, $n^{18}D$ 1,458), который при нагревании до 200—250°, а также в CH_3COOH в присутствии CH_3COOK превращается в **Iж**, выход 63%, т. кип. 56°/17 и 41—42°/13 *мм*, $n^{18-19}D$ 1,4934—1,5046. 12,2 *г* **Iж** гидрируют над 10%-ным $PdO_2/SrCO_3$ и выделяют 7 *г* **Iз**, т. кип. 136°/761 *мм*, $n^{19}D$ 1,4427. Для синтеза **Iн** гомомезитон превращают (см. Morel, Verkade, Rec. trav. chim., 1948, **67**, 539) в тетраметилсультон, который десульфурируют при 200—230° в присутствии негашеной извести и хинолина, выход **Iн** 23%, т. кип. 50°/18 и 63°/42 *мм*, $n^{17}D$ 1,4586. **IIз** (т. кип. 108°/13 *мм*, т. пл. 14°, $n^{19}D$ 1,4933; ДНФГ, т. пл. 154°) не смог быть восстановлен в описанных выше условиях. Приведены $\lambda_{\text{макс}}$ (ε) в спирт. р-ре всех описанных ацилфуранов. Все т-ры плавления исправлены. И. Леви

64457. **Синтез и каталитическое гидрирование метилэтилфурилбутиндиола и диизопропилфурилбутиндиола. Микадзе Ш., Гвердцители И.**, Тр. Тбилисск. ун-та, 1957, 62, 167—176 (груз.; рез. русск.)

К C_2H_5MgBr (**I**) (из 24 *г* Mg и 132 *г* C_2H_5Br) при 18° за 6 час. добавляли 52 *г* метилэтилацетиленилкарбинола (в эфире) и 45 *г* фурфурола (**II**) (в эфире) при −5° за 4 часа. После отгонки в вакууме (в атмосфере N_2) получили в остатке метилэтилфурилбутиндиол (**III**), выход 55,5%, т. пл. 78—79° (из бзл.). Из **I**, диизопропилацетиленилкарбинола (в эфире) и 15 *г* **II** (в эфире) получили диизопропилфурилбутиндиол (**IV**), выход 67,6%, т. пл. 84—84,5° (из лигр.). 0,01 моля тетраметилбутиндиола в присутствии 2,5 *мг* Pd (приготовлен по Ю. С. Залькинду, см. Ж. общ. химии, 1933, 3, 9) присоединяли 2Н за 6 мин. 0,01 моля гликоля в 50 *мл* C_2H_5OH гидрировали при 15—20°, **III** гидрировали в присутствии 2,5, 5 и 10 *мг* Pd, а **IV** в присутствии 5, 7,5, 10 и 20 *мг* Pd. С увеличением алифатич. радикалов скорость присоединения H_2 падает. Введение фурильного радикала повышает скорость гидрирования (тетраизопропилбутиндиол присоединял на 30% меньше H_2, чем **IV** в тех же условиях и за то же время), после присоединения 2Н резкого замедления скорости гидрирования не наблюдалось. Присоединением 2Н к **III** в присутствии колл. Pd получен метилэтилфурилбутендиол, выход 71%, т. кип. 142—144°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,5015, d_4^{20} 1,0774; присоединением 4Н получен метилэтилфурилбутандиол (**V**), выход 60%, т. кип. 145—146°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4940, d_4^{20} 1,0725. **V** получен также гидрированием **III** в присутствии 0,72 *г* Pt-черни, т. кип. 150—152°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,4918, d_4^{20} 1,0543. В процессе гидрирования **IV** в присутствии колл. Pd происходит отщепление 1 моля воды, и продукт присоединения 2Н представляет собой 2-метил-3-изопропил-6-фурилгексадиен-2,5-ол-2, выход 0,5 *г* (остальное в-во осмолилось), т. кип. 103—104°/4 *мм* (атмосфера N_2), $n^{20}D$ 1,4912, d_4^{20} 1,0105. Присоединением 6Н из **IV** в присутствии колл. Pd получено (с отщеплением воды) 1,3 *г* 2-метил-3-изопропил-6-фурилгексанола-6, т. кип. 112—114°/5 *мм* (атмосфера N_2), $n^{20}D$ 1,4831, d_4^{20} 0,9926. Гидрированием 0,01 моля **IV** в присутствии 1,24 *г* Pt-черни (в присутствии 0.72 *г* Pt гидрирование не шло) получен диизопропилфурилбутандиол, выход 71,6%, т. кип. 140—142°/4 *мм* (атмосфера N_2), $n^{20}D$ 1,4935, d_4^{20} 1,0304. Л. Нахапетян

64458. **Гидрогенолиз гомологов фурана на платиновом катализаторе. Шуйкин Н. И., Бельский И. Ф.**, Докл. АН СССР, 1957, **116**, № 4, 621—624

α-Замещенные фураны (**Iа — д**, здесь и далее **а** R = CH_3, **б** C_2H_5, **в** C_3H_7, **г** C_4H_9, **д** C_5H_{11}) при гидрировании в паровой фазе в проточной системе над 15%-ной Pt на активированном березовом угле при 275° на 90—95% превращаются в кетоны C_3H_7COR (**IIа — д**). При 230° из **Iв**, кроме **IIв**, выделен тетрагидро-**Iв** (16% от веса катализата). **Iб — д** получены из фурфурола через α-фурилалкилкарбинолы с последующей дегидратацией над Al_2O_3 (350°) и гидрированием алкенилфуранов над Ni, Pd (20°). Катализат после высушивания разгонялся; **II** идентифицированы в виде семикарбазонов. И. Леви

64459. **Фуранидоны-3 в синтезе α-, β- и γ-дикетонов ряда фуранидина. Коробицына И. К., Юрьев Ю. К., Жукова И. Г.**, Zinātn. raksti. Latv. Univ., уч. зап. Латв. ун-та, 1957, **15**, 135—146

Обзор. Библ. 28 назв.

64460. **О 3-*п*-оксиароил- и 3-*п*-метоксиароилкумаринах. Быу Хой, Лок, Сыёнг** (Sur des *p*-hydroxyaroyl- et *p*-méthoxyároyl-3 cōumarines. Buu-Hoi N. P., Loc T. B., Xuong N. D.), Bull. Soc. chim. France, 1958, № 3, 361—363 (франц.)

Конденсацией *п*-метоксибензоилуксусного эфира (**I**) с замещ. ароматич. *о*-оксиальдегидами синтезированы 6-R-8-R'-3-(*п*-метоксибензоил)-кумарины [**IIа — и**, где **а** R = R' = H; **б** R = Cl, R' = H; **в** R = R' = Cl; **г** R = R = Br; **д** R = R' = J; **е** R = H, R' = CH_3O; **ж** R = *п*-$CH_2C_6H_4CH(CH_3)_2$, R' = H; **з** R = $CH_2C_6H_5$, R' = Cl; **и** R = 3,4-$Cl_2C_6H_3CH_2$, R' = H]; аналогично из **I** и 1-формилнафтола-2 получен 3-(*п*-метоксибензоил)-5,6-бензокумарин (**III**), т. пл. 210° (из C_6H_5Cl). **IIа, б** и **III** деметилированы нагреванием с $C_5H_5N \cdot HCl$ в 3-(*п*-оксибензоил)-кумарин [т. пл. 239° (из сп.-бзл.); дибромпроизводное, т. пл. 258° (из *изо*-$C_5H_{11}OH$)] и 6-хлор-[т. пл. 292° (из *о*-$Cl_2C_6H_4$)] и 5,6-бензо-[т. пл. > 320° (из бзл.); дибромпроизводное, т. пл. > 370° (из *изо*-$C_5H_{11}OH$)]-3-(*п*-оксифенил)-кумарины. 5-(3,4-дихлорбензил)-салициловый альдегид (**IV**) конденсирован с малоновым эфиром в этиловый эфир [т. пл. 147° (из CH_3OH)] 6-(3,4-дихлорбензил)-кумаринкарбоновой-3 к-ты, гидролизованный спирт. р-ром KOH в к-ту, т. пл. 200° (из сп.). Р-р 122 *г* салицилового альдегида (**V**) и 195,5 *г* 3,4-дихлорбензилхлорида в 0,8 *л* $CHCl_3$ кипятят 24 часа в присутствии 25 *г* $ZnCl_2$, разбавляют водой и из органич. слоя выделяют **IV**, т. пл. 107° (из петр. эф.), тиосемикарбазон которого, т. пл. 235° (из сп.), нагреванием с $CH_2ClCOOH$ и CH_3COONa в спирте превращают в 4-кето-2-(Δ^2-тиазолинил)-гидразон **IV**, т. пл. 297°. К смеси 1,2 *г* **V** и 2,2 *г* **I** добавляют 1 каплю пиперидина, на следующий день продукт растирают со спиртом и получают

IIа, т. пл. 174° (из сп.). Аналогично получают (указаны II и т. пл. в °С): б, 222 (из бзл.-сп.); в, 258 (из бзл.); г, 277 (из бзл.); д, 288 (из толуола); е, 233 (из сп.); ж, 145 (из сп.); з, 155 (из сп.); и, 197 (из сп.).

Д. Витковский

64461. О 1,3-диоксоланах. I. Получение 2-алкокси-1,3-диоксоланов. II. Взаимодействие 2-этокси-1,3-диоксолана с ацилгалогенидами и уксусным ангидридом. Баганц, Домашке (Über 1.3-Diozolane. I. Darstellung von 2-Alkoxy-1.3-dioxolanen. II. Umsetzung von 2-Äthoxy-1.3-dioxolan mit Acylhalogeniden und Acetanhydrid. Baganz Horst, Domaschke Lothar), Chem. Ber., 1958, 91, № 3, 650—653, 653—656 (нем.)

I. При взаимодействии этиленгликоля (I) с $HC(OCH_3)_3$ (II) $HC(OC_2H_5)_3$ (III) в присутствии H_2SO_4 получены производные 1,3-диоксолана (IV): 2-метокси-IV (V) и 2-этокси-IV (VI). Пропиленгликоль (VII), α-хлоргидрин глицерина (VIII), 1,3-триметиленгликоль (IX) и пирокатехин (X) в этих же условиях образуют с III соответственно 2-этокси-4-метил-IV (XI), 2-этокси-4-хлорметил-IV (XII), 2-этокси-1,3-диоксан (XIII) и 2-этокси-4,5-бензо-IV (XIV). V и VI реагируют с *н*-C_3H_7OH (XV) и *н*-C_4H_9OH (XVI), образуя 2-пропилокси-(XVII) и 2-бутилокси-IV (XVIII). Из XII получен 2-этокси-4-метилен-IV (XIX) и его полимер (XX), из 2-(β-хлорэтокси)-IV (XXI) получен 2-винилокси-IV (XXII), из VI и диацетила (XXIII) образуется диацетилбисэтиленкеталь (XXIV), 106,5 *г* II и 65 *г* I встряхивают с 1 каплей H_2SO_4, отгоняют 81 *мл* CH_3OH при медленном нагревании до 100°, перегоняют в вакууме, затем при 760 *мм* и получают V, выход 70%, т. кип. 129,5°/760 *мм*, $n^{25}D$ 1,4070. Аналогично получают (указаны исходные в-ва и их кол-ва в *г*, продукт, выход в %, т. кип. в °С и $n^{25}D$): III, 148, I, 65, VI, 80,5, 145,5/760 *мм*, 1,4100; V, 35, XV, 22, XVII, 76,5, 165/760 *мм*, 1,4143; VI, 59, XVI, 32, XVIII, 61,5, 183,5/760 *мм*, 1,4202; III, 148, VII, 80, XI, 59, 141, 1,4190; III, 106, VIII, 87, XII, 64, 197—198, 1,4407; VI, 118, этиленхлоргидрин, 80, XXI, 55, 92/11 *мм*, 1,4489; III, 148, IX, 80, XIII, 73, 156, 1,4267. К р-ру 10,5 *г* К в $(CH_3)_3COH$ постепенно приливают при 50° 41,5 *г* XII, кипятят 4 часа, получают XIX, выход 70%. XIX нагревают с $ZnCl_2$ и получают XX, т. кип. 149,5°, $n^{25}D$ 1,4287. Аналогично XIX из 14 *г* К, 300 *мл* $(CH_3)_3COH$ и 51 *г* XXI получают XXII, выход 31 *г*, т. кип. 40—43°/12 *мм*, $n^{25}D$ 1,4337. В одном из опытов XXII заполимеризовался при перегонке. 37 *г* III и 27 *г* X нагревают 2 часа при 120—135° (отгоняется 28,5 *мл* C_2H_5OH и 4 *мл* $HCOOC_2H_5$), затем до 170°, перегоняют в вакууме и получают XIV, выход 78%, т. кип. 94°/11 *мм*, $n^{25}D$ 1,5033. 8,6 *г* XXIII, 23,6 *г* VI, 25 *мл* абс. спирта и 1 каплю конц. H_2SO_4 кипятят 4 часа, отгоняют 12 *г* $HCOOC_2H_5$, спирт и XXIII, добавляют немного K_2CO_3, перегоняют и получают XXIV, выход 60,5%, т. кип. 78—90°/11 *мм*, т. пл. 90—91° (из сп.).

II. При хлорировании IV образуется $HCOOCH_2CH_2Cl$ (XXV) при взаимодействии VI с CH_3COCl, CH_3COBr, $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COCN получены XXV, $HCOOCH_2CH_2Br$ (XXVI), $HCOOCH_2CH_2OCOCH_3$ (XXVII) и $CH_3COOC_2H_5$ (XXVIII) соответственно. К 118 *г* VI постепенно приливают при 30° 80 *г* CH_3COCl, кипятят 3 часа, отгоняют XXVIII (96%), затем XXV, выход 72%, т. кип. 132,5°, $n^{25}D$ 1,4246. Аналогично из 118 *г* VI и 123 *г* CH_3COBr (при охлаждении) получают XXVI, выход 89%, т. кип. 148°, $n^{25}D$ 1,4609. 59 *г* VI и 56 *г* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 8 час., отгоняют XXVIII и затем XXVII, выход 62%, т. кип. 182°, $n^{25}D$ 1,4128. 59 *г* VI и 35 *г* CH_3COCN нагревают за 3 часа до 85—90°, отгоняется 2,5 *мл* HCN и 40 *мл* XXVIII. 185 *г* IV хлорируют в кварцевой колбе при свете УФ-лампы при 85—90° до поглощения 70% расчетного кол-ва Cl_2, перегоняют в вакууме, фракционируют и получают 40 *г* N и 60 *г* XXV. 115 *г* 80%-ной HCOOH, 160 *г* этиленхлоргидрина, 2 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ кипятят в 500 *мл* бензола до прекращения отделения воды, нейтрализуют $NaHCO_3$, перегоняют и получают XXV, выход 73%, т. кип. 133,0°, $n^{25}D$ 1,4240.

Л. Виноград

64462. Монохлор-*n*-диоксан и трихлор-*n*-диоксан. Саммербелл, Лунк (Monochloro-*p*-dioxane and trichloro-*p*-dioxanes. Summerbell R. K., Lunk Hans E.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 3, 499—500 (англ.)

Хлорирование *n*-диоксана (I) при низкой т-ре дает смесь хлор-I (II), 2,5-дихлор-I (III) и *цис*-(IV) и *транс*-2,3-дихлор-I (V); IV и V в тех же условиях дают два изомера 2,3,5-трихлор-I (VI), т. пл. 70°, и (VII), т. пл. 41°, соответственно. 2,2,3-трихлор-I (VIII) приготовлен из 2-хлор-*n*-диоксена (IX). Р-р 100 *мл* I в 100 *мл* CCl_4 хлорируют при —10° до появления кристаллов (~8 час.). упаривают, перегоняют и получают II с примесью I, выход 13,6 *г*, т. кип. 30—50°/35 *мм*. 1/3 часть II обрабатывают для идентификации C_6H_5MgBr (из 23, 1 *г* Mg и 157 *г* C_6H_5Br), выливают на 1 *кг* льда и 50 *мл* H_2SO_4, извлекают эфиром, получают смесь моно- и дифенил-I, выход 33 *г*, т. кип. 76—85°/1—1,5 *мм*. На основании ИК-анализа смеси вычислен выход I, равный 34%. В другом опыте получен, в основном, IV. Р-р 100 *г* V в 100 *мл* CCl_4 хлорируют 6,5 часа при —5—0° и УФ-освещении, перегоняют, фракцию с т. кип. 60—62°/0,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5173 кристаллизуют и получают VII, выход 9,3%, т. пл. 41° (из пентана). В другом опыте выделен *симм*-тетрахлор-I, т. пл. 101° (из CCl_4). Для доказательства строения VII кипятят в воде, добавляют *n*-$NO_2C_6H_4NHNH_2 \cdot HCl$ и получают 1,88 *мг* *n*-нитрофенилозазона глиоксаля. Р-р 12 *г* IV в 75 *мл* CCl_4 хлорируют 1 час при —10° и УФ-освещении, добавляют 20 *мл* C_5H_{12} и при —20° получают VI, выход 6,9%, т. пл. 69—70° (из C_5H_{12}). Р-р 40 *г* IX в 50 *мл* CCl_4 хлорируют при —10° до появления желтой окраски, перегоняют и получают VIII, выход 76%, т. кип. 60—61°/1 *мм*, т. пл. 20—21° (из C_5H_{12} при —50°).

Л. Виноград

64463. Синтез диизопропилиденового эфира этилентетракарбоновой кислоты. Снайдер, Крузе (A synthesis of diisopropylidene Ethylenetetracarboxylate. Snyder H. R., Kruse C. W.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 8, 1942—1944 (англ.)

Диизопропилиденовый эфир (ДИЭ) (I) этилентетракарбоновой к-ты (II) получен дебромированием изопропилиденового эфира (ИЭ) диброммалоновой к-ты (III) в $HCON(CH_3)_2$ (IV). Изучение ИК- и ядерного магнитного резонансного спектров ИЭ малоновой (V) и ИЭ броммалоновой к-т (VI) показало наличие в них 4,6-дикето-1,3-диоксановых структур. При попытках получения I взаимодействием VI с K_2CO_3, CH_3ONa, NH_3 и $C_6H_5NH_2$ получены K^+, Na^+, NH_4^+ и $C_6H_5NH_3^+$ соли VI. При действии Cu в C_6H_6 и KJ в ацетоне на III вместо I получены соответственно неизмененный III и V (выход 60%). К р-ру 14,4 *г* V в 100 *мл* 2 н. NaOH приливают за 10 мин. при 0—10° 32 *г* Br_2, через 20 мин. фильтруют при 0°, промывают водой, извлекают 200 *мл* C_6H_6, упаривают органич. слой в вакууме досуха и получают III, выход 72%, т. пл. 75—76° (из CCl_4). Р-р 1 *г* II в сухом IV оставляют на 48 час. при 20°, фильтруют и получают I, выход 32%, т. пл. 215—225° (разл.; из 1-нитропропана). К р-ру 0,31 *г* KOH в 0,5 *мл* воды добавляют порциями при 40—50° 0,2 *г* I, через 2 часа нейтрализуют лед. CH_3COOH, добавляют 1 *мл* спирта, фильтруют, промывают спиртом, полученную ди-К-соль II обрабатывают HCl (газ) в C_6H_6, упаривают досуха, экстрагируют эфиром и получают загрязненную II, выход 50%, т. пл. 155—165°. 1 *г* I кипятят 5 час. с 25 *мл* абс. CH_3OH, содержащего немного HCl, декантируют, осадок растворяют в минимуме

2 н. $KHCO_3$, фильтруют, подкисляют конц. HCl, экстрагируют эфиром и получают 1,2-диметиловый эфир II (VII), выход 0,86 *г*, т. пл. 189—190° (разл.; из эф.-хлф.). VII с расчетным кол-вом CH_2N_2 дает тетраметиловый эфир II, т. пл. 121°. 33 *мг* **VII** гидрируют над Pt в CH_3OH при 20°, обрабатывают CH_2N_2 и получают тетраметиловый эфир этантетракарбоновой к-ты (**VIII**), т. пл. 137—138°. 0,284 *г* I восстанавливают 1 час при 85° в 300 *мл* C_6H_6 над Pt, упаривают, извлекают $CHCl_3$ и получают ДИЭ **VIII**, выход 16%, т. пл. 198—200° (из бзл.). Р-р 1,44 *г* **V** и 0,98 *г* циклогексанона в 5 *мл* **IV** оставляют на 24 часа при ~20°, выливают в 20 *мл* ледяной воды и получают ИЭ циклогексилиденмалоновой к-ты, выход 18%, т. пл. 87—87,5 (из водн. ацетона).

Л. Виноград

64464. **Производные коричного и 2-тиенилакрилового альдегидов. Векки, Мелоне** (Cinnamic and 2-thienylacrylic derivatives. Vecchi Alberto, Melone Gaetano) J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 12, 1636—1640 (англ.)

С целью улучшения физиологич. свойств β-(6-нитротиенил-2)-акролеина (I) синтезированы его производные (IIа — е), которые, однако, оказались так же плохо растворимыми в воде, как I, и образуют очень легко гидролизующиеся соли с аминоэтанолом (III), пиперазином и морфолином. Синтезированы также близкие к I соединения (IVа — д), (**Vа, б**) и их аналоги (VIа — ж). Все полученные в-ва и, в особенности **IVа, б** и IIб, обладают значительной антибактериальной и фунгицидной активностью. К кипящей смеси 2 *г* **I** и 0,1 *л* абс. спирта добавляют 1,5 *г* *n*-аминобензойной к-ты (VII) и через несколько минут отделяют **IIа**, выход 67%, т. пл. 221—223°. Аналогично получают (здесь и далее указаны в-во, выход в % и т. пл. в °С): IIб, 75, 187—188 (разл.); **IIв**, 64, > 300; **IIг**, 52, 198—199; IIд, 47, 163—164; **IIе**, 36, 217 (разл.). Синтез **IVа**, 43, 128—130, и **IVб**, 77, 152—154, аналогичен синтезу **I** (см. РЖХим, 1955, 34477). Кипятят спирт. р-р **IVб** с **VII** и получают **IVв**, 41, 298 (разл.); соль с **III**, т. пл. 173—175° (разл.). Из *n*-CNC_6H_4CHO получают (см. Fecht H., Chem. Ber., 1907, **40**, 3898) **VIа**, 41, 136—138; тиосемикарбазон (ТСК), т. пл. 218° (разл.), который превращают в **VIб**, 82, 158—159; ТСК, т. пл. 207—208° (разл.).

SCR = CHCH = CCH = CR′R″ (S и C-кольцо замкнуто) **II, IV, V**

CH=CHC(CN)=CHCR=CCH=CR′R″ (кольцо замкнуто) **VI**

Неуказанные R везде H; **II** R = NO_2; **а** R″= CH=NC_6H_4COOH = 4; **б** R″= CH=NC_6H_3 (OH) COOH - 3,4; **в** R″= CH=$NC_6H_4SO_3H$ - 4; **г** R″= CH=$NC_6H_4SO_2NH_2$- 4; **д** R′= Br, R″= CH—$NHC_6H_4SO_2NH_2$-4; **е** R′= Br, R″= CH=$NHC_6H_4SO_2NHCOCH_3$; **IV** R = CN; **а** R″= CHO; **б** R′= Br, R″= CHO; **в** R′= Br, R″= CH =NC_6H_4COOH-4; **г** R″= NO_2; **д** R′= Br, R″= NO_2; **V** R = CN; **а** R″= NO_2; **б** R′= Br, R″= NO_2; **VI а** R″= CHO; **б** R′= Br; R″= CHO; **в** R″= CH=CHCHO; **г** R′= Br, R″= CH=NC_6H_4COOH = 4; **д** R″= NO_2; **е** R′=Br, R″= NO_2; **ж** R = R″= NO_2, R′= Br

К смеси 3,8 *г* **VIа** и 15 *мл* CH_3CHO приливают 3,5 *мл* конц. HCl и 30 *мл* воды, кипятят 0,5 часа и выделяют VIв, 27,2, 153—155 (из разб. сп.). **VIг**, т. пл. 217° (разл.); соль с III, т. пл. 152—155°, получают как **IVв**. Конденсируют 5-нитротиофенальдегид-2 и CH_2N_2 (см. **VIв**) и выделяют Vа, т. пл. 102—104° (из воды), который превращают (см. **IVа**) в **Vб**, т. пл. 172—174°; аналогично (но без кипячения с разб. HCl) синтезируют **VIд**, **47**, 186—188. 2 *г* VIд и 1,84 *г* Br_2 нагревают 1,5 часа при 100° и выделяют 1-(4-цианфенил)-2-нитро-1,2-дибромэтан (VIII), 55, 141—143 (из сп.). 2 *г* **VIII**, 6 *мл* CH_3COOH и 0,415 *г* K_2CO_3 нагревают 15 мин. при 100° и выделяют VIе, 79, 148—150 (из сп.). 0,3 *г* 4-циано-2, β-динитростирола, т. пл. 133—135°, нагревают с 0,22 *г* Br_2, затем с K_2CO_3 в CH_3COOH (см. выше) и получают **VIж**, 54, 103—104 (из сп.). 255 *мл* пиридина, 26,2 *г* Cu_2CN_2 и 34,9 *г* 2-метил-5-йодтиофена кипятят 8 час., отгоняют с паром пиридин и извлекают этилацетатом 2-метил-5-цианотиофен (**IX**), выход 73%, т. кип. 87—90°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,5512. К смеси 14 *г* **IX**, 175 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 175 *мл* CH_3COOH приливают по каплям при < 25° 25 *мл* конц. H_2SO_4, добавляют при 5° 31,2 *г* CrO_3, размешивают 2 часа при 5—8°, затем 30 мин. при 10—12° и выделяют диацетат 5-цианотиофенальдегида-2 (**X**), выход 56%, т. пл. 74—75°; гидролизуют **X** H_2SO_4 в разб. спирте в 5-цианотиофенальдегид-2, т. пл. 96—97°, который превращают (см. **VIд**) в **IVг**, 77, 181—182. **IVд**, 75, 151—153 (из сп.), получают из **IVг** (см. **VIж**). 4-метилсульфонилкоричный альдегид, т. пл. 207—208° [из $(CH_3CO)_2O$], превращают (см. **IVа**) в α-бромпроизводное, 75, 102—104.

Л. Щукина

64465. **О некоторых производных 4,5,6,7-тетрагидротионафтена. Бyу Хой, Хенисси** (Sur quelques dérivés du tétrahydro-4,5,6,7 thianaphtène. Buu-Hoï N. P., Khenissi M.), Bull. Soc. chim. France, 1958, № 3, 359—361 (франц.)

В противоположность тианафтену, формилирующемуся в 3-формилтианафтен, 4,5,6,7-тетрагидротианафтен (I) формилируется N-метилформанилидом в присутствии $POCl_3$ в 2-формил-4,5,6,7-тетрагидротианафтен (II), т. кип. 145—147°/13 *мм*, строение которого подтверждено окислением в 4,5,6,7-тетрагидротианафтенкарбоновую-2 к-ту, т. пл. 196° (из бзл.), синтезированную также окислением 2-ацетил-4,5,6,7-тетрагидротианафтена (III) NaOBr. II восстановлен по Кижнеру в 2-метил-4,5,6,7-тетрагидротианафтен, т. пл. 104—105°/13 *мм*, $n^{18}D$ 1,5452, ацетилированный CH_3COCl и $SnCl_4$ в CS_2 в 3-ацетильное производное, т. кип. 155—157°/12 *мм*, $n^{23}D$ 1,5640; с *n*-бромфенил-, *n*-йодфенил- или (тиенил-2)-ацетонитрилами в спирте в присутствии 20%-ного р-ра NaOH **II** конденсируется в α-(*n*-бромфенил)-[т. пл. 163 (из сп.)], α-(*n*-йодфенил)-[т. пл. 156° (из сп.)] и α-(тиенил-2)-[т. пл. 115° (из сп.)]-β-(4,5,6,7 -тетрагидротианафтенил- 2) -акрилонитрилы. С изатином по Фитцингеру II почти не реагирует, в то время как III дает с изатином и 5-метилизатином 2-(4,5,6,7-тетрагидротианафтенил-2)-[т. пл. 260° (разл.; из сп.)] и 6-метил-2-(4,5,6,7-тетрагидротианафтенил-2)-[т. пл. 269—270° (разл.; из диоксана)]-цинхониновые к-ты, а 2-пропионильное производное I с 5-хлоризатином образует 6-хлор-3-метил-(4,5,6,7-тетрагидротианафтенил-2)-цинхониновую к-ту, возгоняющуюся без плавления при т-ре ~300°

Д. Витковский

64466. **Получение и свойства некоторых производных тиоксантен-5-диоксида, обладающих индикаторными свойствами. Этлис В. С., Разуваев Г. А.**, Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 11, 3092—3097

Сульфирование 66%-ным олеумом $(C_6H_5)_2CH_2$ (**I**), $(C_6H_5)_2CHCH_3$ (**II**), $(C_6H_5)_3CH$ (**III**), а также 20%-ным олеумом дихлор-I (**IV**) и дихлор-II (**V**) приводит к водорастворимым соединениям, обладающим индикаторными свойствами; $(C_6H_5)_2C(CH_3)_2$ такое соединение не образует. Для всех этих соединений характерно желтое окрашивание р-ра при pH 11,5—12,5 с переходом окраски в зеленую в присутствии воздуха или H_2O_2; авторы считают, что хромофорной группой является ядро диоксида 10-алкилтиоксантгидрола (**VIа—в**, где **а** R = H, **б** CH_3, **в** C_6H_5), способное в случае **VIа** к хиноидоподобной поляризации бензольного ядра. К 185 *г* **I** добавляют при т-ре < 120° 190 *мл* 66%-ного олеума, нагревают до 160—170°, добавляют еще 95 *мл* олеума, нагревают 15—20 мин., выливают в воду, нейтрализуют $PbCO_3$ и выделяют 3,7-дисульфо-**VIа** (**VIIа**), выход 450 *г*; **VIIа** · $2C_6H_5NH_2$, т. пл. 23,5°. 100 *г* **IV** [получен из $(CH_2Cl)_2O$ и C_6H_5Cl под действием $AlCl_3$] обрабатывают при охлаждении 25—30%-ным олеумом до исчезновения органич. слоя, выливают на лед и от-

деляют 18—20 *г* 3,7-дихлор-**VIa**, т. пл. 166—167° (из сп.); ацетат, т. пл. 60—62°. Аналогично из 50 *г* **V** получено 8 *г* 3,7-дихлор-**VIб**, т. пл. 146—147° (из сп.). 3,7-дихлор-**VIa** и -**VIб** окисляются CrO_3 в лед. CH_3COOH до диоксида 3,7-дихлортиоксантона, т. пл. 251—252°. При сульфировании I при сильном охлаждении образуется 4,4'-дисульфокислота бензгидрола. И. Леви

64467. Триптамины, карболины и родственные соединения. Часть IV. Попытка синтезировать кольцевую систему физостигмина. Абрамович (Tryptamines, carbolines, and related compounds. Part IV. Attempted synthesis of the physostigmine ring system. Abramovitch R. A.), Canad. J. Chem., 1958, **36**, № 2, 354—357 (англ.)

Циклизация 3-фенилгидразона 4-метилпиперидиндиона-2,3 (I) по Фишеру, предпринятая для получения производного индоленина, из которого предполагалось синтезировать трициклич. систему, содержащуюся в физостигмине, не удалась. В условиях циклизации I превратился в более стойкую изомерную форму (**Ia**). По-видимому, I и **Ia** являются геометрич. изомерами. Судя по ИК-спектрам, можно полагать, что I имеет *син*-, а **Ia** *анти*-конфигурацию. 16 *г* малонового эфира прибавляют к р-ру C_2H_5ONa (из 0,5 *г* Na и 20 *мл* спирта), при т-ре < 35° приливают по каплям р-р 4 *г* $CH_2{=}CHCHCN$ в 10 *мл* спирта, оставляют на ~12 час. при ~20°, обрабатывают 1,3 *г* CH_3COOH и упаривают. Остаток извлекают эфиром и из вытяжки выделяют 11,7 *г* $CH_3CH(CH_2CN)CH(COOC_2H_5)_2$ (II), т. кип. 180°/16 *мм*, 119°/0,4 *мм*. 30 *г* II гидрируют в 120 *мл* абс. спирта над 1 *г* скелетного Ni (80°, 100 *ат*, 3—4 часа) и получают 24 *г* 3-карбэтокси-4-метилпиперидона-2, т. пл. 83—84° (из петр. эф.). 1,85 *г* последнего смешивают с р-ром 0,6 *г* KOH в 20 *мл* воды, оставляют на 18 час. при ~ 20°, охлаждают льдом и, не выделяя образовавшуюся карбоновую к-ту, обрабатывают при pH 4 30 *мл* частично нейтрализованного р-ра $C_6H_5N_2Cl$ (из 0,97 *г* анилина). Прибавляют 4 *г* NH_4Cl, т-ру постепенно поднимают до ~ 20° и через 10 час. отфильтровывают I, т. пл. 141—142° (из водн. сп.); пикрат, т. пл. 105—106° (из сп.). К 0,5 *г* I в 2 *мл* лед. CH_3COOH приливают 45%-ный эфирный р-р 0,36 *г* BF_3, медленно нагревают до 60°, кипятят 2 мин., выливают в воду, нейтрализуют р-ром Na_2CO_3 и получают 0,19 *г* **Ia**, т. пл. 207—208° (из водн. сп.); пикрат, т. пл. 139—140° (из сп.). Из маточного р-ра после кристаллизации **Ia** выделяют 0,22 *г* I. 0,5 *г* I нагревают с 2,5 *г* безводн. $ZnCl_2$ (170°, 1 час) и получают 0,31 *г* **Ia**. 0,5 *г* I кипятят 10 час. с р-ром 1,1 *г* KOH в 12 *мл* 60%-ного спирта, частично упаривают, прибавляют воду и слегка подкисляют CH_3COOH. Выход $H_2NCH_2CH_2CH(CH_3)C({=}NNHC_6H_5)COOH$ 0,2 *г*, т. пл. 172—173° (разл.; из 90%-ного сп.). Приведены частоты в ИК-спектрах I, **Ia**, II. Часть III см. РЖХим, 1957, 54406. Г. Браз

64468. Синтезы азуленов из тропонов. Нодзоэ (Synthesis of azulenoids from troponoids. Nozoe Tetsuo), Croat. chem. acta, 1957, **29**, № 3—4, 207—227 (англ.; рез. сербо-хорв.)

Обзор. Обсуждены синтезы производных азулена и его окса-, тиа- и аза-аналогов путем циклизации 2-хлортропона и метилового эфира трополона с гуанидином, тиомочевиной, малоновым и циануксусным эфирами. Включены данные из неопубликованных работ автора. Библ. 39 назв. Л. Виноград

64469. Синтез и реакции N-(4-пиридонил)-оксиуксусной кислоты. Боярская-Далиг, Хертог (Synthesis and reactivity of N-(4-pyridonyl) oxyacetic acid. Bojarska-Dahlig H. N., Hertog H. J. den), Recueil trav. chim., 1958, **77**, № 4, 331—339 (англ.)

Нагреванием щел. р-ра N-окиси 4-оксипиридина (I) и $CH_2ClCOOH$ (5 час., 90—95°) при pH ~ 9 синтезирована N-(пиридонил-4)-оксиуксусная к-та (II), выход 57%, т. пл. 164—165° (из воды). Строение II подтверждено щел. гидролизом или гидрогенолизом над Pd/C в 90%-ном спирте в пиридон-4, причем в первом случае получена также глиоксиловая к-та. При р-ции с эфирным р-ром CH_2N_2 (20 час., ~20°) II разлагается, образуя CO_2, CH_2O и 4-метоксипиридин, выход 52%; пикрат, т. пл. 173—174° (из сп.). N-окись 3,5-дийод-4-оксипиридина (III) при р-ции с щел. р-ром $CH_2ClCOOH$ вместо 3,5-дийодпроизводного II дает N-(3,5-дийодпиридонил-4)-уксусную к-ту, выход 71%, т. пл. 250,5—251,5° (разл.; из воды), образующую с CH_2N_2 метиловый эфир, т. пл. 198—198,5° (из водн. CH_3OH). III не изменяется при нагревании с 10%-ным р-ром NaOH. К р-ру 15 ммолей I в 50 *мл* воды, содержащей 22,5 ммоля соды, постепенно добавляют при 95—100° р-р 7,8 *г* J_2 и 7,8 *г* KJ в 24 *мл* воды, нагревают 1 час, удаляют J_2 обработкой р-ра $NaHSO_3$, подкисляют конц. HCl до pH 2 и получают III, выход 65%, т. пл. 340—343° (разл.). Д. Витковский

64470. Синтез 6-карбоксиметил-1-азабицикло-(3,2,1)-октан-7-карбоновой кислоты и некоторых ее производных. Фурштатова В. Я., Михлина Е. Е., Рубцов М. В., Ж. общ. химии, 1958, **28**, № 3, 668—675

Конденсацией этилового эфира (ЭЭ) β-(пиридил-3)-акриловой к-ты с малоновым эфиром в спирт. р-ре C_2H_5ONa получен ЭЭ β-дикарбэтоксиметил-β-(пиридил-3)-пропионовой к-ты (I), выход 93,5%, т. кип. 167—168°/0,2 *мм*, $n^{18}D$ 1,4791; хлоргидрат (ХГ), т. пл. 119—120° (из сп.-эф.), количественно превращающийся при кипячении с конц. HCl в β-(пиридил-3)-глутаровую к-ту; ХГ, т. пл. 134,5—135,5° (разл.; из сп.); диэтиловый эфир (ДЭЭ), т. кип. 147—149°/0,25 *мм*; дигидразид, т. пл. 149—150° (разл.); ХГ I гидрирован в абс. спирте над Pt (из PtO_2) в ЭЭ β-дикарбэтоксиметил-β-(пиперидил-3)-пропионовой к-ты (**II**); N-ацетильное производное, т. кип. 215°/0,5 *мм*, декарбэтоксилирующийся и гидролизующийся кипящей конц. HCl в β-(пиперидил-3)-глутаровую к-ту; ДЭЭ, т. кип. 133—134°/0,4 *мм*, $n^{17}D$ 1,4718; дигидразид, т. пл. 148—150° (разл.); II бромирован Br_2 в хлороформном р-ре и продукт циклизован нагреванием с пиридином в ДЭЭ 6-карбэтоксиметил-1-азабицикло-[3,2,1]-октандикарбоновой-7,7 к-ты, выход 80,3%, т. кип. 126—128°/0,1 *мм*, превращенный действием кипящей HCl в ХГ, т. пл. 232—235° (разл.), 6-карбоксиметил-1-азабицикло-[3,2,1]-октанкарбоновой-7 к-ты, т. пл. 237° (разл.); полугидрат, т. пл. 82°; ЭЭ (**III**), т. кип. 130—131°/0,35 *мм*, $n^{18}D$ 1,4774; ди-(диэтиламиноэтиловый) эфир, т. кип. 186—188°/0,1 *мм*, $n^{17,3}D$ 1,4855; ди-(диметиламиноэтиловый) эфир, т. кип. 178—180°/0,1 *мм*, $n^{17,3}D$ 1,4855. **III** восстановлен $LiAlH_4$ в эфире в 6-(β-оксиэтил)-7-оксиметил-1-азабицикло-[3,2,1]-октан, выход 95%, т. кип. 154°/0,4 *мм*, нагреванием которого с $SOCl_2$ в $CHCl_3$ синтезирован 6-(β-хлорэтил)-7-хлорметил-1-азабицикло-[3,2,1]-октан, выход 77,5%, т. кип. 105—106°/0,15 *мм*. Д. Витковский

64471. К исследованию N^2-замещенных гидразидов кислот. Риндершпахер, Прейс (Zur Kenntnis von N^2-substituierten Säurehydraziden. Rinderspacher Th., Prijs B.), Helv. chim. acta, 1958, **41**, № 1, 22—25 (нем.; рез. англ.)

Реакцией $(CH_3CO)_2O$, C_6H_5COCl или метилового эфира пиколиновой к-ты (I) с N-аминопиперидином (II) синтезированы ацетил-(т. пл. 105—106°), бензоил- и пиколиноил-(III)-N-аминопиперидины. N-пиперидино-изоникотиноиламид (IV), т. пл. 172—173° (из бзл.-петр. эф.), может быть получен нагреванием метилового эфира изоникотиновой к-ты (V к-та) с избытком II (3 дня, 100°), но с значительно лучшим выходом (78—79%) **IV** получается из хлоргидратов **II** и хлорангидрида **V** или из II и цианметилового эфира **V** (VI)

при 20°. V не образует комплексных соединений с Cu^{2+}, Ni^{2+} и Co^{2+} и не активен против туберкулеза. 30 ммолей I и 40 ммолей II нагревают 12 час. при 100° и получают III, выход 77%, т. пл. 143—145° (моногидрат, из сп.). 20 ммолей V, 30 ммолей $N(C_2H_5)_3$, 20 *мл* этилацетата и 30 ммолей CH_2ClCN кипятят 15 мин., фильтруют, отгоняют р-ритель и получают **VI**, выход 78%, т. пл. 69,5—70,5° (из диизопропилового эф.). Л. Щ.

64472. **Синтез 4-N-пиперидил-1-фенилбутена-2 и его гомологов. Домбровский А. В., Ганущак Н. И.**, Укр. хим. ж., 1958, **24**, № 1, 76—78

Нагреванием 4-хлор-, 2-метил-4-хлор- и 2,3-диметил-4-хлор-1-фенилбутенов-2 с 2,5 *экв* пиперидина в воде (2—3 часа, 95—98°) синтезированы физиологически активные в-ва (указаны в-во, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20} и т. пл. в °С его хлоргидрата): 4-N-пиперидил-1-фенилбутен-2, 80, 128,3, 1,5317, 0,9525, 111—112; 2-метил-(60, 121—123/3, 1,5319, 0,9593, 123—124) и 2,3-диметил-(66, 119—120/3, 1,5340, 0,9625, 179—180)-4-N-пиперидил-1-фенилбутены-2. Л. Щукина

64473. **Соли енаминов. Опиц, Шуберт** (Salze von Enaminen. Opitz G., Schubert H. W.), Angew. Chem., 1958, **70**, № 8, 247 (нем.)

Енамины (I), получаемые из C_2H_5CHO, $(CH_3)_2CHCH_2CHO$, $CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CHO$ или циклопентанона и вторичных аминов, как, напр., пиперидина, растворяют в C_6H_{14} и при —80° в атмосфере N_2 без доступа влаги воздуха пропускают эквивалентное кол-во HCl (газ). Почти количественно выделяющуюся соль для спектроскопич. исследований целесообразно превратить действием $SnCl_4$ или $SbCl_5$ в C_6H_{14} в менее гигроскопичный гексахлорстаннат или гексахлорантимонат. Получаемые соединения, судя по их ИК- и УФ-спектрам, а также хим. свойствам, представляют собой не аммониевые, а иммониевые соли (II): $RR^1C{=}C(R^2)N{-}R^3R^4$ (I) $\xrightarrow{HX}$ $RR^1CHC(R^2){=}N^+R^3R^4X^-$ (II). Г. Браз

64474. **Гипотенсивные средства. II. Аминоалкильные эфиры пиперидинкарбоновых кислот и соответствующие «перевернутые» эфиры. Бил, Спренгелер, Фридман** (Hypotensive agents. II. Aminoalkyl esters of piperidinecarboxylic acids and their «reversed» ester derivatives. Biel John H., Sprengeler Edwin P., Friedman Harris L.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 23, 6184—6187 (англ.)

В связи с обнаруженным у дибромэтилата $(C_2H_5)_2N{-}CH_2CH_2COOCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ ганглиоблокирующим действием и мускариноподобными свойствами (РЖХим, 1956, 54357) синтезированы соединения общей ф-лы

HN Y (I, II); CH_3N Y (III)

I $Y = COO(CH_2)_nNR'R''$, II $Y = (CH_2)_mOCO(CH_2)_nNR'R''$ III $Y = COOCH_2C \equiv CCH_2NR'R''$

(I, II, III), полученные путем переэтерификации метиловых эфиров соответствующих к-т аминоспиртами в *н*-C_7H_{16} в присутствии каталитич. кол-в CH_3ONa, выход 50—90%. I, II и III подвергались фармакологич. исследованию в виде дийод- или дибромметилатов (ИМ и БМ). Синтез галоидалкилата III иллюстрируется примером. К 1 молю морфолина в 135 *мл* C_6H_6 быстро прибавляют по каплям 0,4 моля $ClCH_2C{\equiv}CCH_2OH$ в 75 *мл* C_6H_6, после окончания экзотермич. р-ции кипятят 3 часа и фильтрат фракционируют на колонке. Выход 4-морфолинобутин-2-ола-1 (**IV**) 90,8%, т. кип. 104—106°/0,1 *мм*, $n^{25}D$ 1,5087. 0,2 моля метилового эфира N-метилпипеколиновой к-ты кипятят с 0,2 моля IV в 325 *мл* *н*-C_7H_{16} в присутствии 0,5 *г* CH_3ONa с последующим добавлением в 2 приема 0,6 *г* CH_3ONa. После медленной отгонки ~50% *н*-C_7H_{16} остаток фильтруют и фракционируют; выход III (NRR = = морфолино) (**IIIa**) 74,3%, т. кип. 149—151°/0,25 *мм*, $n^{25}D$ 1,5012. 0,5 моля **IIIa** в 80 *мл* *изо*-C_3H_7OH кипятят 3 часа с 0,2 моля CH_3Br; выход БМ **IIIa** 88,5%, т. пл. 208—210° (разл.; из сп.). Получены I (указано положение боковой цепи, значение R, *n* и NR'R'', т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С БМ или ИМ): 3, CH_3, 2, $N(CH_3)_2$, 103—105/4, БМ 230—232; 3, C_2H_5, 2, $N(C_2H_5)_2$, 104—106/2, БМ 221—222; 3, CH_3, 3, $N(CH_3)_2$, 106—109/1, БМ 238—239; 3, CH_3, 2, морфолино, 116—120/1, БМ (**Ia**) 235—236; 3, CH_3, 2, пирролидино, 103—105/1, БМ 209—211; 4, CH_3 2, $N(CH_3)_2$, 95—96/1, БМ 276—277; 2, CH_3, 2, $N(CH_3)_2$, 145—147/23, БМ, 245; 2, CH_3, 3, $N(CH_3)_2$, 156—158/23, ИМ (очень гигроскопичен) 224—226; 2, CH_3, 2, морфолино, 136—138/1,2, БМ, 233—235; 2, CH_3, 2, $N(CH_3)CH_2C_6H_4Cl$-*o*, 100—105/0,5, ИМ 185; 3, CH_3, 2, $N(CH_3)CH_2C_6H_4Cl$-*o*, 148—153/0,15, ИМ 178—179; 3, CH_3—$[(CH_2)n =$ *изо*-$C_3H_7]$, $N(CH_3)_2$, 137—147/17, БМ 255—277; 2, CH_3, 3, морфолино, 140—142/0,8, ИМ 169—171. Получены II (указано положение боковой цепи, значение R, *m*, *n*, NR'R'', т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С БМ или ИМ): 2, CH_3, 1, 2, морфолино, 140—141/0,8, БМ 188—189; 3, CH_3, 0, 2, пирролидино, 105—108/0,3, ИМ 165—166; 3, CH_3, 0, 2, морфолино, 126—129/0,7, ИМ (очень гигроскопичен) 182—183; 3, CH_3, 0, 1, $N(CH_3)_2$, 136—138/16, БМ 183—184; 3, CH_3, 0, 2, $N(CH_3)_2$, 158—160/37, ИМ 194—195; 3, CH_3, 1, 1, $N(CH_3)_2$, 147—148/22, БМ 232—233; 4, CH_3, 0, 1, $N(CH_3)_2$, 110—113/8, БМ 263—264; 3, CH_3, 0, 2, $N(CH_3)CH_2C_6H_4Cl$-*o*, —, ИМ (очень гигроскопичен) 125; 3, *o*-$ClC_6H_4CH_2$, 0, 2, морфолино, 178—188/0,05, БМ (очень гигроскопичен) 88; 3, *o*-$ClC_6H_4CH_2$, 0, 2, пирролидино, 169—172/0,05, БМ (**IIa**) (очень гигроскопичен) 82—84. Получены III (указаны NR'R'', т. кип. в °С/*мм*, $n^{25}D$, т. пл. в °С БМ): $N(CH_3)_2$, 107—109/0,35, 1,4824, 193; $N(C_2H_5)_2$, 133—135/0,5, 1,4824, 204—205; пирролидино, 138—139/0,55, 1,4972, 205. Диметиламиноэтиловый эфир никотиновой к-ты, т. кип. 154—156°/19 *мм*; БМ, т. пл. 218—219°. Приведены данные о понижении кровяного давления (КД) в процентах и продолжительности понижения КД в минутах при внутривенном и пероральном введении полученных галоидалкилатов. По силе и продолжительности действия некоторые I и II, в особенности Ia и IIa, превосходят гексаметоний. III неактивны. Обсуждается вопрос о связи между хим. строением и гипотензивной активностью всех исследованных соединений. Г. Б.

64475. **Реакции замещения в пиридиновом ядре при высоких температурах. I. Хертог, Комбе, Колдер** (Substitution reactions in the pyridine nucleus at elevated temperatures. I. Hertog H. J. den, Combé W. P., Kolder C. R.), Recueil trav. chim., 1958, 77, № 1, 66—72 (англ.)

Исследовано бромирование 2,6-дибромпиридина (I) при 450—550°. I не изменяется при пропускании в смеси с 1,3 *экв* Br_2 через пемзу при 450—480°; при повышении т-ры I бромируется в 2,4,6-трибром-(II) и 2,3,4,6-тетрабром-(III)-пиридины, кол-во которых при 530° достигает 35—36 и 3—4% соответственно, причем появляется до 0,5% 2,3,4,5,6-пентабромпиридина. При пропускании I через пемзу, пропитанную р-ром $FeBr_2$ или Cu_2Br_2, при 480° образуются II, выход 40—45%, и III, выход 10—15%. Л. Щукина

64476. **О пиридиналкинах. Получение из пиколиллития и некоторые их реакции. Готье, Маршак, Миок** (Sur les pyridylalcynes: leur préparation a l'aide du picolyllithium et quelques-unes de leurs possibilités réactionnelles. Gautier J. A., Marszak I., Miocque M.), Bull. Soc. chim. France, 1958, № 4, 415—418 (франц.)

Синтезированы пиридиналкины $R(CH_2)_nC{\equiv}CH$ (**I**, R здесь и далее пиридил-2), из которых гидратацией получены кетоны $R(CH_2)_nCOCH_3$ (II), а по р-ции Манниха — амины $R(CH_2)_nC{\equiv}CCH_2N(CH_3)_2$ (III). К р-ру C_6H_5Li (из 1 *г-атома* Li и 0,55 моля C_6H_5Br в 300 *мл* эфира) прибавляют за 20 мин. в токе N_2 0,4 моля

α-пиколина, перемешивают 45 мин., приливают р-р 0,2 моля 11-хлорундецина-1 в равном объеме безводн. эфира, перемешивают 1 час и прибавляют по каплям 120 *мл* воды. Затем обрабатывают льдом и 120 *мл* 5 н. HCl и из водн. слоя выделяют **I** ($n = 10$) (**Ia**), выход 65%, т. кип. 152°/0,7 *мм*, т. пл. 8°; пикрат, т. пл. 56° (из сп.). Аналогично из 6-хлоргексина-1 синтезируют **I** ($n = 5$), выход 40—45%, т. кип. 140°/16 *мм*; пикрат, т. пл. 46,5° (из сп.; блок Макенна); из 5-хлорпентина-1 получают **I** ($n = 4$), выход 40%, т. кип. 126—127°/14 *мм*; пикрат, т. пл. 96—96,5° (из сп.). 33 ммолей **Ia**, 25 *мл* реактива Дениже (50 *г* HgO и 200 *мл* H_2SO_4 в 1 *л* воды) и 20 *мл* воды кипятят 1,5 часа, подщелачивают и выделяют **II** ($n = 10$), выход 65%, т. кип. 208°/0,7 *мм*, т. пл. 29°; семикарбазон, т. пл. 119° (из сп.). Аналогично получают **II** ($n = 5$), выход 50%, т. кип. 120°/0,8 *мм*, и **II** ($n = 4$), выход 61%, т. кип. 106°/0,7 *мм*. 0,02 моля **Ia**, 10 *мл* диоксана, 14 *мл* р-ра $(CH_3)_2NH$ [из 10 *г* $(CH_3)_2NH$, 7,7 *г* триоксиметилена и 100 *мл* диоксана] и несколько кристалликов $(CH_3$-$COO)_2Cu$ нагревают в запаянной трубке (70°, 65 час.); выход **III** ($n = 10$) 58%, т. кип. 182°/0,7 *мм*; дипикрат, т. пл. 70° (из ацетона-сп.). Таким же образом получают **III** ($n = 5$), выход 55%, т. кип. 187°/14 *мм*; дипикрат, т. пл. 134° (из абс. сп.), и **III** ($n = 4$), выход 54%, т. кип. 177°/17 *мм*; дипикрат, т. пл. 157—158° (из ацетона-воды). Гидрирование **Ia** над скелетным Ni при ~20° и обычном давлении приводит к 1-(R)-додекану, т. кип. 160—161°/0,9 *мм*, т. пл. 5,5°; пикрат, т. пл. 63° (из сп.). Полученный аналогично 1-(R)-гептан (**IV**) дал трудно кристаллизующийся пикрат, вследствие чего основание превращено в йодметилат и затем действием пикриновой к-ты в пикрат N-метил-2-гептилпиридиния, т. пл. 72° (из сп.). Для идентификации то же соединение синтезировано из **IV**, полученного конденсацией α-пиколил-Li с *н*-$C_6H_{13}Br$. Пикрат N-метил-2-*н*-гексилпиридиния, т. пл. 83,5—84° (из сп.). Приведены частоты в ИК-спектре **Ia**. Г. Браз

64477. Получение пиридиновых производных из галоидпиридинов по реакции Гриньяра. VI. Получение 2-аллилпиридина из 2-бромпиридина и 2,6-диаллилпиридина из 2,6-дибромпиридина. Вибаут, Блумендал (The preparation of pyridine derivatives from halogenopyridines by means of the Grignard reaction. VI. Preparation of 2-allylpyridine from 2-bromopyridine and of 2,6-diallylpyridine from 2,6-dibromopyridine. Wibaut J. P., Bloemendal H.), Recueil trav. chim., 1958, 77, № 2, 123—128 (англ.)

К 0,2 *г-атома* Mg прибавляют 0,01 моля C_2H_5Br в 20 *мл* эфира и после начала р-ции приливают по каплям 0,1 моля 2-бромпиридина (**I** пиридин) и 46 ммолей C_2H_5Br в 100 *мл* эфира так, чтобы кипение не прекращалось. Через 1,5 часа эфир отгоняют, прибавляют равный объем эфира, нагревают 30 мин. и приливают за 45 мин. 0,4 моля $CH_2{=}CHCH_2Br$ в 50 *мл* эфира. Выход 2-аллил-**I** 34—40%, т. кип. 58—58,5°/10 *мм*; пикрат, т. пл. 121,5—122° (из сп.). Аналогично из 2,6-дибром-**I** (**II**) синтезируют 2,6-диаллил-**I** (**III**), выход 50—53%, т. кип. 92—99°/13 *мм*; пикрат, т. пл. 83—83,2° (из сп., затем из эф.); пикролонат, т. пл. 132—132,5° (из сп.). Очищ. через пикрат **III** имеет т. кип. 103°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,5201, d_4^{20} 0,849. Подтверждено, что при взаимодействии C_6H_5CHO с Mg-органич. соединением из **II** образуется 2,6-ди-(фенилоксиметил)-**I** (Proost W., Wibaut J. P., Rec. trav. chim., 1940, 59, 971) и установлено, что выход последнего составляет 13% [т. пл. 144—145° (испр.)]; в качестве побочного продукта получается фенил-(пиридил-2)-карбинол. При взаимодействии пиридил-2-магнийбромида с кеталем $C_6H_5C(CH_2Br)OCH_2$-CH_2O выделен только 2,2-дипиридил; ожидаемый кеталь 2-фенацил-**I** получить не удалось. Сообщение V см. РЖХим, 1956, 43174. Г. Браз

64478. Исследования в области нитропроизводных пиридина. Чуба, Плязек (Untersuchungen ueber Nitroderivate des Pyridins. Czuba Wladyslaw, Plażek Edwin), Recueil trav. chim., 1958, 77, № 2, 92—96 (нем.)

При нитровании 2-нитро-3-оксипиридина (**I**) в присутствии $(CH_3CO)_2O$ образуется 2,6-динитро-3-оксипиридин (**II**), который действием PCl_5 превращают в 2,6-динитро-3-хлорпиридин (**III**). Против ожидания, при р-ции **III** с NH_2NH_2, NH_3 или KOH замещается не атом Cl, а 2-NO_2-группа. К р-ру 10 *г* **I** в 70 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют 16 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и затем за 30 мин. приливают в 2 приема 6 *г* HNO_3 (*d* 1,5), поддерживая т-ру $< 30°$. Смесь выдерживают 12 час. при ~ 20°, удаляют CH_3COOH и $(CH_3CO)_2O$, остаток нагревают с 40 *мл* воды и получают 5 *г* **II**, т. пл. 132° (из воды). Из фильтрата от неочищ. **II** прибавлением 2 *г* $KHCO_3$ выделяют 3,5—4 *г* K-соли, которую кристаллизуют из воды и разлагают конц. HCl. Получают тринитропроизводное, вероятно, 2,4,6-тринитро-6-оксипиридин, выход 0,9—1,6 *г*, т. пл. 120° (из бзл.). **II** образует с различными основаниями в спирт. р-ре трудно-растворимые, хорошо кристаллизующиеся соединения типа пикратов (СТП), содержащие на 1 моль **II** 1 моль амина. Получены СТП (указано основание и т. пл. СТП в °C): пиридин, 120—122; хинолин, 170; 2-аминопиридин, 168; 3-оксипиридин, 165; стрихнин (нитрат), 255. 6 *г* **II** нагревают с 10 *г* PCl_5 (130°, 30 мин.) и выливают на 50 *г* льда; выход **III** 5,1 *г*, т. пл. 97° (из бзл.-лигр.). Р-р 3 *г* **III** в 130 *мл* CH_3OH приливают к 3 *г* $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ в 35 *мл* CH_3OH и получают 2 *г* 2-гидразино-6-нитро-3-хлорпиридина (**IV**) (неочищ.), т. пл. 180—182° (разл.; из CH_3OH); гидразон с ацетоном, т. пл. 170—172° (из ацетона). 2,5 *г* **IV** в 100 *мл* воды нагревают 1 час с 8 *г* CH_3COOAg, прибавляют NH_4OH в избытке и извлекают эфиром 1,77 *г* 3-хлор-6-нитропиридина, т. пл. 120° (из сп.). Последний действием $FeSO_4$ в NH_4OH восстановлен в 3-хлор-6-аминопиридин. 0,5 *г* **III** нагревают 30 мин. с 80 *мл* 25%-ного NH_4OH; образуется 2-амино-6-нитро-2-хлорпиридин, т. пл. 154—156° (из воды). 1 *г* **III** нагревают 30 мин. с 50 *мл* 20%-ного KOH, подкисляют HCl (к-та) и извлекают эфиром 0,78 *г* 2-окси-6-нитро-3-хлорпиридина, т. пл. 176—178° (из воды). Г. Браз

64479. Реакция 1,3-дихлор-2-бутена. V. Получение некоторых пиридилжирных кислот. Гудлицкий, Мареш (Reakce 1,3-dichlor-2-butenu. V. Příprava některých pyridylmastných kyselin. Hudlický Miloš, Mareš František), Chem. listy, 1957, 51, № 10, 1875—1879 (чешск.)

При взаимодействии 1,3-дихлор-2-бутена (**I**) с α-пиколиллитием (**II**) образуется 1-(α-пиридил)-4-хлорпентен-3 (**III**), который действием H_2SO_4 можно перевести в 1-(α-пиридил)-пентанон-4 (**IV**). Из **III** и **IV** окислением или же р-цией Вильгеродта получают ω-(α-пиридил)-пропионовую (**V**), -масляную (**VI**) и -валериановую (**VII**) к-ты. К р-ру **II** (из C_6H_5Li и α-пиколина) в эфире прибавляют 1 *экв* **I** и смесь кипятят 2 часа; обычной обработкой получают **III**, выход 26,6%, т. кип. 118—121°/9 *мм*, $n^{20}D$ 1,5261, d_4^{20} 1,0702; пикрат, т. пл. 98—99° (из сп.). Нагревание **III** с 81%-ной H_2SO_4 до 60° в течение 2 час. при пропускании воздуха (оптимальные условия) приводит к **IV**, выход 78%, т. кип. 128—131°/9 *мм*, $n^{20}D$ 1,5081; пикрат, т. пл. 110,5—111°. **IV** с C_6H_5CHO в спирте в присутствии NaOH дает 1-(α-пиридил)-5-(?)-бензальпентанон-4 выход 91%, т. пл. 158°. **III** с озоном в $CHCl_3$ при т-ре —10° и затем при упаривании и нагревании с 30%-ной H_2O_2 в лед. CH_3COOH дает **V**, выход 80%, т. пл. 139,5—140°. **V** (выход $< 2\%$) выделяют наряду с **VI**, т. пл. 84°, при дей-

стики (1 час) на **IV** р-ра NaBrO. Наибольших выходов (27,2%) **VII**, т. пл. 97,5°, достигают при нагревании 3 *г* **IV** с S и морфолином (запаянная трубка, 200°, 2,5 часа) и кипячением 12 час. неочищ. продукта с 50%-ной H_2SO_4; при бóльших навесках выход понижается. Гидрированием водн. р-ра **VII** над Pt (из PtO_2) получают δ-(α-пиперидил)-валериановую к-ту, т. пл. 177°. Сообщение IV см. РЖХим, 1958, 25059. J. Kovář

64480. **Синтез 2,4′-дипиридила и некоторых производных.** Хомер (The synthesis of 2:4′-dipyridyl and some derivatives. Homer R. F.), J. Chem. Soc., 1958, Apr., 1574—1577 (англ.)

43 *г* пиридинальдегида-2, 104 *г* $CH_3COCH_2COOC_2H_5$, 50 *мл* спирта и 20,5 *мл* NH_4OH (*d* 0,88) нагревают за 4 часа до 80°, прибавляют 5 *мл* NH_4OH, нагревают еще 4 часа и отфильтровывают 62,5 *г* 3,5-дикарбэтокси-1,4-дигидро-2,6-диметил-2′,4-дипиридила (**I**), т. пл. 196—198°. 55 *г* **I** нагревают до 40° с 57 *мл* воды и 9 *мл* H_2SO_4 (*d* 1,84), сразу приливают 11 *мл* HNO_3 (*d* 1,4) и по окончании бурной р-ции охлаждают и подщелачивают NH_4OH. Выход 3,5-дикарбэтокси-2,6-диметил-2′,4-дипиридила (**II**) 22 *г*, т. пл. 99—100° (из водн. сп.). 20 *г* **II** нагревают до кипения с 45 *мл* спирта, приливают за 15 мин. в 3 приема р-р 10 *г* KOH в 45 *мл* спирта, кипятят 45 мин., упаривают досуха, смешивают с 40 *г* CaO и перегоняют при 400—500°. Получают 2,6-диметил-2′,4-дипиридил (**III**), выход 10 *г* (неочищ.), т. кип. 180—183°/27 *мм*; пикрат, т. пл. 202°. 1,4 *г* **III**, 15 *мл* спирта, 2 *мл* воды и 3 *мл* CH_3J кипятят 16 час., смешивают с 50 *мл* эфира и получают йодметилат (ИМ) **III**, т. пл. 232—234° (из сп.). 0,7 *г* ИМ **III**, 20 *мл* спирта и 5 *мл* CH_3J нагревают в запаянной трубке (100—110°, 6 час.) и выделяют 0,65 *г* дийодметилата (ДИМ) **III**, т. пл. 222°. Аналогично **I**, **II** и **III** синтезированы 3,5-дикарбэтокси-1,4-дигидро-2,6-диметил-4,4′-дипиридил, т. пл. 195° (из водн. сп.), 3,5-дикарбэтокси-2,6-диметил-4,4′-дипиридил, т. пл. 112° (из водн. сп.), и 2,6-диметил-4,4′-дипиридил (**IV**), т. кип. 178°/17 *мм*, 2,5 *г* **IV**, 75 *мл* спирта и 10 *мл* CH_3J кипятят 8 час.; получают ДИМ **IV**, т. пл. 310° (разл.). 54 *г* 5-аминоизохинолина прибавляют к смеси 720 *мл* H_2SO_4 (*d* 1,84), 230 *мл* воды, 171 *мл* глицерина и 150 *мл* р-ра H_3AsO_4 (*d* 1,95), нагревают (140°, 2,5 часа), выливают на лед, подщелачивают NH_4OH (*d* 0,88), размешивают 1 час с $CHCl_3$ и выделяют из вытяжки 1,8-фенантролин (**V**), выход 24,5 *г*, т. кип. 138—140°/0,3 *мм*, т. пл. 105—108°. 20 *г* **V** смешивают с водн. р-ром 8,5 *г* NaOH и при 80—95° прибавляют ~70 *г* $KMnO_4$, фильтрат упаривают и подкисляют до pH 3,2. Выделяется 16,5 *г* 3,3′-дикарбокси-2,4′-дипиридила (неочищ.), т. пл. 275° (при быстром нагревании; из воды), который прибавляют за 1 час к 100 *мл* $C_6H_5NO_2$, содержащего 0,5 *г* Cu-бронзы и нагретого до 205—210°. Нагревают при 205—210° еще 1 час и получают 2,4′-дипиридил (**VI**), т. кип. 148—150°/11 *мм*, т. пл. 61,5° (из петр. эф.); пикрат, т. пл. 214°. 2 *г* **VI** в спирте нагревают с CH_3J (100—110°, 7,5 часа), осадок дробно кристаллизуют из спирта и получают 1 *г* ИМ **VI**, т. пл. 188—190°, и 0,8 *г* ДИМ **VI**, т. пл. 225°. 75 *г* этилового эфира изоникотиновой к-ты (**VII** к-та) и 90 *г* $C_6H_5CH_2CH_2NH_2$ нагревают при 170—180°; отгоняется 22 *мл* спирта. Нагревание продолжают еще 6 час. и получают 117 *г* N-фенилэтиламида **VII** (**VIII**), т. пл. 120° (из бзл.). 39 *г* **VIII** в 400 *мл* C_6H_6 кипятят 1 час с 45 *г* PCl_5, охлаждают и прибавляют 45 *г* $AlCl_3$. После ослабления наступившей энергичной р-ции кипятят еще 3 часа. C_6H_6 отгоняют, прибавляют 200 *мл* воды, сильно подщелачивают, экстрагируют $CHCl_3$, вытяжку извлекают 360 *мл* 2 н. HCl, солянокислый экстракт кипятят 7 час. для гидролиза непрореагировавшего **VIII**, подщелачивают и получают 13 *г* 3,4-дигидро-1,4′-пиридилизохинолина (**IX**), т. кип. 145—148°/0,8 *мм*, т. пл. 56° (из петр. эф.). 3,5 *г* **IX** нагревают в 50 *мл* спирта с 10 *г* CH_3J (100—110°, 7 час.); получают 8 *г* ДИМ **IX**; т. пл. 245° (из водн. сп.). 4 *г* **IX** дегидрируют нагреванием с 4,5 *г* 5%-ного Pd/C (260—280°, 7 час.) и извлекают спиртом 1,4′-пиридилизохинолин (**X**), выход 2,5 *г*, т. пл. 91° (из петр. эф.); ДИМ, т. пл. 248° (из водн. сп.), синтезирован аналогично ДИМ **IX**. После окисления **X** щел. р-ром $KMnO_4$ и декарбоксилирования полученных к-т перегонкой с CaO из числа образовавшихся летучих соединений идентифицирован только пиридин. Г. Браз

64481. **Метаболиты никотина и синтез норникотина.** **Мак-Кеннис, Тернбулл, Уингфилд, Дьюи** (Metabolites of nicotine and a synthesis of nornicotine. McKennis Herbert, Jr, Turnbull Lennox B., Wingfield Harvey N., Jr, Dewey Lovell J.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 7, 1634—1636 (англ.)

Котинин гидролизован кипящим конц. р-ром $Ba(OH)_2$ в γ-(пиридил-3)-γ-метиламиномасляную к-ту, т. пл. 132—133° (из CH_2OH-ацетона), R_f 0,14 [0,5 н. NH_4OH, спирт, C_4H_9OH, 1 : 1 : 4), $[\alpha]^{22}D$ +17,2° (*c* 17,44; вода), являющуюся, вероятно, промежуточным продуктом при биологич. разложении никотина. γ-(пиридил-3)-γ-кетиминомасляная к-та, т. пл. 163—166° (разл.), восстановлена Zn-пылью и CH_3COOH в спирте в стекловидный продукт, из которого после нагревания при 200° в атмосфере N_2 и хроматографирования на Al_2O_3 выделен DL-десметилникотин, т. пл. 65—68° (моногидрат), т. пл. 113—116° (безводн.), т. возг. 80°/0,5 *мм*, R_f 0,75 (NH_4OH спирт, C_4H_9OH); пикрат, т. пл. 162—164° (из сп.), гидролизующийся р-ром $Ba(OH)_2$ в γ-(пиридил-3)-γ-аминомасляную к-ту, т. пл. 166—167° (из водн. ацетона), R_f 0,16 (NH_4OH, спирт, C_4H_9OH), и восстанавливающийся при кипячении (40 час.) с $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране в DL-норникотин, R_f 0,73; пикрат ацетильного производного, т. пл. 157—160° (из CH_3OH). Синтезирована γ-(пиридил-3)-γ-к томасляная к-та (**I**). К р-ру 0,42 *г-атома* Na в смеси 0,42 моля спирта с 0,1 *л* C_6H_6 добавляют 0,4 моля диэтилового эфира янтарной к-ты и 0,2 моля этилового эфира никотиновой к-ты, кипятят 1 час, приливают 34,4 *мл* конц. HCl в 0,1 *л* воды, насыщают $NaHCO_3$, извлекают 5%-ным р-ром HCl, вытяжку нейтрализуют $NaHCO_3$, продукт извлекают эфиром, перегоняют, полученный диэтиловый эфир α-никотинилянтарной к-ты, выход 38%, т. кип. 155—156°/0,75 *мм*, гидролизуют и декарбоксилируют кипячением 24 часа с 35 *мл* 1 н. H_2SO_4, к гидролизату приливают NH_3 до pH 4,3 и получают **I**, выход 87%, т. пл. 161—164°. Д. В.

64482. **Бромистый додецилхинолиний.** **Фью, Гилби, Оттуилл, Паррейра** (Dodecylquinolinium bromide. Few A. V., Gilby A. R., Ottewill R. H., Parreira H. C.), J. Chem. Soc., 1958, Apr., 1712—1713 (англ.)

Для проводившихся физ. и биологич. исследований синтезированы бромистые додецилтриметиламмоний (**I**), додецилпиридиний (**II**) и додецилхинолиний (**III**). При действии $C_{12}H_{25}Br$ на $(CH_3)_3N$ и пиридин **I** и **II** сразу получаются в чистом виде. Для синтеза **III** 5 *г* хинолина нагревают с 10 *г* $C_{12}H_{25}Br$ (115°, 5 час.) в токе N_2, не содержащего O_2, продукт р-ции растворяют в смеси диоксана с ацетоном (9 : 1) и выделенные кристаллы дробно кристаллизуют из тех же р-рителей; выход **III** 10,6 *г*, т. пл. 100°. Приведены положения полос в УФ-спектре (λмакс. и ε) **III** и кривая зависимости поверхностного натяжения от конц-ии **III**.

Г. Браз

64483. **5- и 8-бромирование хинолина в концентрированной серной кислоте.** **Де-Ла-Мар, Киамуддин, Ридд** (The 5- and 8-bromination of quinoline in concentrated sulphuric acid. De La Mare P. B. D.,

Kiamud-din M., Ridd J. H.), Chemistry and Industry, 1958, № 12, 361 (англ.)

При прямом бромировании хинолина в конц. H_2SO_4, содержащей Ag_2SO_4 (1 час, 20°), образуются 5-бром- (выход 80%, т. пл. 48°), 8-бром- и 5,8-дибром-(т. пл. 130°)-хинолины. Л. Щукина

64484. **Перегруппировка и конденсация соединений Рейссерта с реактивами Гриньяра. III. Роз, Мак-Юэн** (Rearrangement and condensation of Reissert compounds with Grignard reagents. III. Rose Norman C., McEwen William E.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 3, 337—341 (англ.)

2-бензоил-1,2-дигидроизохинальдонитрил (I) при нагревании 2 часа в атмосфере N_2 с 0,49 н. C_6H_5MgBr в эфирно-диоксановой смеси превращается с 69%-ным выходом в дифенил-(изохинолил-1)-карбинол (II), т. пл. 142—143° (из сп.), причем, II образуется как из жидкой, так и из твердой фаз реакционной смеси. При р-ции в аналогич. условиях I с 0,5 н. р-ром $(C_6H_5)_2Mg$, который является активной частью жидкой фазы смеси C_6H_5MgBr с эфиром и диоксаном, получены лишь следы II и 20% изохинальдонитрила, т. пл. 86—87° (из абс. сп.), большая же часть I возвращается неизмененной. Поэтому предположено, что первой фазой превращения I в II является образование 1-бензоилизохинолина (III), который затем реагирует с $(C_6H_5)_2Mg$ в р-ре или с C_6H_5MgBr в твердой фазе смеси, образуя II. Действительно, при р-ции III с 0,5 н. $(C_6H_5)_2Mg$ получается с 79%-ным выходом II. Взаимодействием I или 1-бензоил-1,2-дигидрохинальдонитрила (IV) с 2-C_4H_3S-MgBr получены с хорошими выходами изохинолил-1 (V) и хинолил-2-(VI)-фенилтиенил-2-карбинолы. Аналогично синтезированы *n*-анизил-(VII) и *n*-хлорфенил-(VIII)-фенилизохинолил-1-карбинолы, фенил-*n*-анизилхинолил-2-карбинол (IX) и фенил-(тиенил-2)-(6-метоксихинолил-2)-карбинол (X). В последнем случае образуется также немного 2-тиенилкетона, т. пл. 87—87,5° (из абс. сп.). При попытке получения хинолил-2- и 6-метоксихинолил-2-фенил-*n*-анизилкарбинолов из соответствующих соединений Рейссерта и *n*-$CH_3OC_6H_4$-MgBr выделено в-во, т. пл. 144,3—144,9°, являющееся по данным ИК-спектра 4,4′-диметоксибензофеноном. Синтезирован 2-бензоил-6-метоксихинолин (XI). К эфирному р-ру 2-C_4H_3SMgBr (из 0,57 моля 2-C_4H_3SBr) приливают в атмосфере N_2 250 *мл* диоксана, затем (6 мин., ~0°) р-р 0,191 моля IV в 450 *мл* диоксана, отгоняют эфир, остаток кипятят 1 час, оставляют на 12 час. при 20°, отгоняют диоксан, продукт обрабатывают эфиром, льдом и водой, извлекают эфиром VI, выход 49%, т. пл. 160,3—161° (из абс. сп.). Аналогично получают (указаны выход в % и т. пл. в °С): V, 40, 136,3—137,8; VII, 34, 124,2—125,3; VIII, 43, 133,6—134,6, и X, 23, 158,3—159 (из абс. сп.). Смесь 0,155 моля хинолина, 0,166 моля *n*-метоксибензофенона, 5 *г* Al-фольги, 5 *г* $HgCl_2$, 5 капель Hg и несколько *мг* J_2 нагревают 20 мин. при 100°, добавляют 25 *мл* диоксана, кипятят 4 часа, сильно подщелачивают р-ром NaOH и извлекают эфиром IX, выход 23%, т. пл. 136,5—137,3° (из абс. сп.). В взвесь 0,1 моля NaOH в 0,2 *л* ксилола постепенно вносят (3 часа, 120°) 0,1 моля 1-бензоил-6-метокси-1,2-дигидрохинальдонитрила, нагревают 2 часа при 120°, фильтруют, р-р извлекают 5%-ной HCl, подщелачивают и получают XI, выход 11%, т. пл. 116,3—116,7° (из абс. сп.). Все температуры плавления исправлены. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 77996. Л. Щукина

64485. **Конденсация альдегидов и кетонов с соединениями Рейссерта. Уолтерс, Айер, Мак-Юэн** (Condensation of aldehydes and ketones with Reissert compounds. Walters Lee R., Iyer N. Thanukrishna, McEwen William E.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 5, 1177—1181 (англ.)

1-(RCO)-1,2-дигидрохинальдонитрилы (I) и 1-(RCO)-1,2-дигидроизохинальдонитрилы (II) в виде литиевых солей (ЛС) при р-ции с альдегидами R′CHO (III) отщепляют LiCN и дают эфиры вторичных спиртов R″CH(OCOR)R′ (IV, R″ здесь и далее хинолил-2) и соответственно R‴CH(OCOR)R′ (V, R‴ здесь и далее изохинолил-1). К 0,04 моля I или II в 150 *мл* безводн. эфира и 75 *мл* безводн. диоксана при —10° и перемешивании прибавляют в атмосфере N_2 эфирный р-р 0,04 моля C_6H_5Li и к образовавшемуся красному р-ру приливают по каплям 0,04 моля III в 25 *мл* безводн. эфира. Перемешивают 1 час при —10°, подогревают до ~20°, перемешивают еще 12 час., добавляют эфир до объема 0,5 *л* и последовательно извлекают водой, 0,5 н. HCl и водой (по 12 *мл*). Из эфирно-диоксанового слоя удаляют р-ритель и полученный IV или V кристаллизуют из спирта или диоксана. Синтезированные из III (R′ = *н*-C_3H_7) и III (R′ = *изо*-C_3H_7) IV и V являются жидкостями и их превращают в пикраты. В некоторых опытах из нейтрализованной солянокислой вытяжки выделяется небольшое кол-во спирта R″CHOHR′ (VI) или R‴CHOHR′ (VII), образовавшегося в результате частичного гидролиза IV или соответственно V. 5 *г* IV или V в 50 *мл* спирта кипятят от 5 до 24 час. с 3 *г* KOH в 25 *мл* воды, отгоняют часть спирта, остаток смешивают с небольшим кол-вом воды, извлекают эфиром полученный VI или VII и, как правило, кристаллизуют из спирта. Указанным образом из ЛС I (R = C_6H_5) (VIII) и III синтезированы следующие IV (R = C_6H_5), превращенные затем в соответствующие VI (приведено значение R′, выход IV в %, его т. пл. в °С, т. пл. VI в °С): C_6H_5, 89, 108—109, 69,5—71 (из петр. эф.), пикрат VI, т. пл. 137—139,5°; *н*-C_3H_7, —, — (пикрат IV, т. пл. 156—158°), 75—77 (из воды-ацетона), выход VI (R′-*н*-C_3H_7) (VIa) 89%; 2,6-$Cl_2C_6H_3$, 82, 136—137, 113—115,5; *изо*-C_3H_7, —, — (пикрат IV, т. пл. 161—163°), —, выход VI 55%, т. кип. 127—128,5°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5869. Из ЛС II (R = C_6H_5) (IX) и III синтезированы V (R = C_6H_5), превращенные в соответствующие VII (обозначения те же): *n*-CH_3-OC_6H_4, —, 140,5—141,5, 97—98, выход VII 62%; C_6H_5, 88, 166,6—167,6, 108,5—109,5; *н*-C_3H_7, —, — (пикрат V, т. пл. 163,5—165,8), —, выход VII (R′ = *н*-C_3H_7) (VIIa) 75%, т. кип. 115—117°/0,6 *мм*, $n^{20}D$ 1,5847, пикрат, т. кип. 169,5—172°/6; *n*-ClC_6H_4, 72, 161,5—162,5, 110,5—111,5; 2,6-$Cl_2C_6H_3$, —, 162—164, 139,8—142,5 (разл.), выход VII 54%; *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4$, 0, —, —; *изо*-C_3H_7, —, — (пикрат V, т. пл. 170—172°), —, выход VII 58%, т. кип. 128—180°/1,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5851; пиридил-4, 50, 149,5—150, 142,5—143,5; *n*-$CH_3C_6H_4$, 66, 167,5—169°, 113—114; 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3$, 86, 134—135, —. Из ЛС 6,7-диметокси-II (R = *n*-$CH_3OC_6H_4$) и III синтезированы (указано значение R′ в III, полученное в-во, выход в %, т. пл. в °С): 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3$, папаверинол (X) (после омыления первоначально образовавшегося эфира), 67, 137—138; 3-этилпиридил-4, *n*-метоксибензоат (6,7-диметоксиизохинолил-1)-(3-этилпиридил-4)-карбинола, 50, 198,4—199; 2-метил-5-этилпиридил-4-(6,7-диметоксиизохинолил-1)-(2-метил-5-этилпиридил-4)-карбинол (после омыления первоначально образовавшегося эфира), 31, 174—175; из ЛС 6,7-диметокси-II (R = $C_6H_5CH{=}CH$) или из ЛС 6,7-диметокси-II (R = C_6H_5) и 3,4-$(CH_3O)_2$-C_6H_3CHO получают X, выход в обоих случаях 67%. Для доказательства строения VIa 2 *г* его растворены в 20 *мл* лед. CH_3COOH, при ~0° в течение 1 часа пропущен ток HBr и после стояния (0°, 12 час.) за 45 мин. при ~20° прибавлено 1,29 *г* Zn-пыли; получен 2-*н*-бутилхинолин, т. кип. 103—108°/0,9—1 *мм*; пикрат, т. пл. 161,5—164° (из сп.). Аналогично, VIIa для доказательства строения превращен в 1-*н*-бутилизохинолин; пикрат, т. пл. 183—186° (из сп.). Обсуждаются некоторые аспекты механизма описанной р-ции. Была предпринята попытка определить скорость отдельных ста-

дий р-ции VIII и IX с C_6H_5CHO, проводимой в указанных выше условиях. По прибавлении C_6H_5CHO р-цию подавляли прибавлением воды сейчас же после исчезновения характерной красной окраски ЛС соединений Рейссерта (через 6 мин. после начала прибавления альдегида). В обоих случаях получены с высоким выходом соответствующие **VI** и **VII**; исходные в-ва выделить не удалось. Это показывает, что перегруппировка и отщепление LiCN протекают так же быстро или быстрее, чем первоначальная конденсация с альдегидом. Только в случае р-ции **IX** с n-$CH_3OC_6H_4CHO$ красная окраска не исчезает несколько часов; после гидролиза реакционной смеси в любой момент этого промежутка времени удается выделить **II** ($R = C_6H_5$) и **V** ($R = C_6H_5$, $R' = n$-$CH_3OC_6H_4$). При взаимодействии бензо-, пропио- и ацетофенона (**XI**) с ЛС **I** и **II** в тех же условиях, в которых проводилась р-ция с **III**, лишь **XI** дал с **VIII** после омыления первоначально образовавшегося эфира $R''C(CH_3)(C_6H_5)OH$, выход 31%, т. пл. 101—101,5°. При действии окисей алкиленов на ЛС **I** и **II** новое соединение получено только из окиси этилена и **IX**. Р-ция проводилась так же, как с **III**; эфирно-диоксановый слой извлечен 10%-ной HCl и из вытяжки выделено с выходом 50% в-во с т. пл. 79—80° (из сп.), вероятно, $R'''CH_2CH_2OCOC_6H_5$. Г. Брэз

64486. **Нитрование 3-фенилхинолина.** **Каслоу, Бакнер** (Nitration of 3-phenylquinoline. **Kaslow C. E., Buchner Bernard**), J. Organ. Chem., 1958, **23**, № 2, 271—276 (англ.)

При нитровании 3-фенилхинолина (**I**) в конц. H_2SO_4 холодной смесью H_2SO_4 и 1 *экв* HNO_3 получается 3-(n-нитрофенил)-хинолин (**II**), выход 64%, т. пл. 178—179°; йодметилат (ИМ), т. пл. 247—249° (из сп.); хлорбензилат, т. пл. 242—243° (из CH_3OH-этилацетата); пикрат, т. пл. 230,5—231,5° (из сп.). Нитрование **II** в тех же условиях дает главным образом 5-нитро-3-(n-нитрофенил)-хинолин (**III**) [т. пл. 224,5—226,5° (из сп.), ИМ, т. пл. 234—235,5° (из сп.)] и немного динитропроизводного **I**, т. пл. 288,5—289,5° (из бзл.), неустановленного строения, окисляющегося $KMnO_4$ в n-нитробензойную к-ту (**IV**); **II** также окисляется в **IV**; строение **III** подтверждено встречным синтезом. **I** [т. пл. 51—52° (из гексана); хлорбензилат, т. пл. 235—236°], полученный декарбоксилированием 3-фенилхинолиндикарбоновой-2,4 к-ты, и **II** окислены 30%-ной H_2O_2 в CH_3COOH (3 часа, 60—70°) в N-окиси **I** [т. пл. 123—124° (из бзл.)] и **II** [т. пл. 258—259,5° (из бзл.)], превращены нагреванием 3 часа с $(CH_3CO)_2O$ в 3-фенил-[т. пл. 231—232° (из бзл.)] и 3-(n-нитрофенил)-[т. пл. 320—321° (из CH_3COOH)]-карбостирилы; из последнего действием $POCl_3$ получен 2-хлор-3-(n-нитрофенил)-хинолин, т. пл. 152—153° (из сп.). ИМ **I** и **II** окислены $K_3Fe(CN)_4$ в холодном щел. р-ре в 3-фенил-[выход 28%, т. пл. 140—141° (из лигр.)] и 3-(n-нитрофенил)-[выход 42%, т. пл. 225—226° (из сп.)]-1-метилхинолоны-2. **II** восстановлен $SnCl_2$ и HCl в 3-(n-аминофенил)-хинолин [т. пл. 175,5—177° (из бзл.); ацетильное производное, т. пл. 188—189° (из бзл.); бензоильное производное, т. пл. 203—204° (из бзл.)], превращенный диазометодом в 3-(n-оксифенил)-хинолин, т. пл. 224,5—226° (из бзл.). Из **III** также получены N-окись, выход 50%, т. пл. 263—265° (из сп.), 5-нитро-3-(n-нитрофенил)-карбостирил, т. пл. 366—367° (из CH_3COOH), 2-хлор-5-нитро-(3-n-нитрофенил)-хинолин, т. пл. 214—215° (из сп.), и 5-амино-3-(n-аминофенил)-хинолин, т. пл. 127,5—129,5° (из разб. сп.). Кипячением 6-хлор- и 4-хлоризатинов с фенилпировиноградной к-той в щел. р-ре синтезированы 7-хлор-[выход 86%, т. пл. 287,5—288,5° (из CH_3NO_2)] и 5-хлор-[выход 75%, т. пл. 189—190° (из бзл.-сп.)]-3-фенилхинолиндикарбоновые-2,4, к-ты, декарбоксилированные нагреванием с порошком Cu при 280° в 7-хлор-[т. пл. 111—112° (из разб. сп.)] и 5-хлор-[т. пл. 112—113° (из CH_3OH)]-3-фенилхинолины; последний нитруется (см. ниже) в 5-хлор-3-(n-нитрофенил)-хинолин, т. пл. 183—184° (из сп.), ИМ, т. пл. 247—249° (из сп.). К р-ру 0,272 моля 3-метилхинолина в 207 *мл* конц. H_2SO_4 приливают по каплям при —10° смесь 0,272 моля конц. HNO_3 и H_2SO_4, нагревают до 0°, выливают на лед, нейтрализуют NH_3, осадок кристаллизуют из 10%-ной HNO_3 и выделяют 5-нитро-3-метилхинолин (**V**), выход 51%, т. пл. 106—107° (из гексана); кислый маточный р-р нейтрализуют NaOH и получают 8-нитро-3-метилхинолин, выход 26%, т. пл. 109,5—111° (из гексана). К кипящему р-ру 53 ммолей **V** и 0,7 *г* MnO_2 в 0,3 *л* 30%-ной H_2SO_4 добавляют по каплям 0,2 моля CrO_3 в 0,1 *л* 39%-ной H_2SO_4, кипятят 3 часа, выливают в воду и отделяют 5-нитрохинолинкарбоновую-3 к-ту (**VI**), выход 34%, т. пл. 279—281° (разл., из CH_3NO_2), превращенную через хлорангидрид в этиловый [т. пл. 101,5—102° (из гексана)] и метиловый [т. пл. 135,5—136,5° (из сп.)] эфиры, амид, т. пл. 258,5—259° (из сп.), и азид, т. пл. 125—126°, из которого нагреванием с абс. спиртом получают этил-(5-нитрохинолил-3)-уретан (**VII**), выход 85%, т. пл. 141—142° (из бзл.-гексана; 1 : 2). 4 ммоля **VII** кипятят 8 час. с 50 *мл* 6 н. HCl, концентрируют, продукт отделяют; разлагают р-ром соды и ацетилируют в 5-нитро-3-ацетамидохинолин (**VIII**), выход 88%, т. пл. 202,5—203,5° (из бзл.), который гидролизуют в 5-нитро-3-аминохинолин, выход 70%, т. пл. 184,5—185° (из воды); **VIII** превращают диазометодом в 1-(5-нитрохинолил-3)-3,3-диметилтриазен, т. пл. 103—105°, разлагаемый кипячением с бензольным р-ром n-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в 5-нитро-3-фенилхинолин, выход 35%, т. пл. 156—156,5° (из разб. сп.); ИМ, т. пл. 237—238° (из сп.), нитрующийся (см. выше) в **III**. Смесь 0,3 *г* $AgNO_3$ в 25 *мл* воды и 0,35 *г* **VI** в 0,1 *л* спирта нагревают 5 мин., отгоняют спирт, продукт возгоняют при 285°/0,5 *мм* и получают 5-нитрохинолин, т. пл. 68,5—70° (из гексана). Л. Щукина

64487. **О 4-аминохинолинах. III. Некоторые 4-аминохинолилхинолины.** **Чаттерджи** (A note on 4-amino-quinolines. III. Some 4-amino-quinolyl quinolines. **Chatterjee A. K.**), Sci. and Culture, 1957, **23**, № 4, 195 (англ.)

Кипячением в спирте эквивалентных кол-в замещ. 4-хлорхинальдинов и 8-аминохинолинов синтезированы потенциально противомалярийные (в скобках указаны продолжительность нагревания в часах и т. пл. в °C) 2-метил-6-хлор-[2, 266 (из хлф.)], 2,8-диметил-[32, 244 (из хлф.)], 2,6-диметил-[38, 180 (из хлф.)], 2-метил-8-метокси-[30, 205 (из хлф.)] и 2-метил-6-метокси-[36, 189 (из сп.)]-4-(5-хлор-8-хинолил)-аминохинолины и 2-метил-6-хлор-[5, 210 (из сп.-хлф.)], 2-метил-6-метокси-[30, 197 (из сп.)], 2-метил-8-метокси-[38, 175 (из сп.)] и 2,8-диметил-[40, 187 (из сп.-хлф.)]-4-(6-метокси-8-хинолил)-аминохинолины. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 32478. Л. Щукина

64488. **5-алкилакридины. Часть I. Синтез 5-метилакридина и некоторых замещенных аналогов.** **Кемпбелл, Франклин, Морган, Тайви** (5-alkylacridines. Part I. Synthesis of 5-methylacridine and certain substituted analogues. **Campbell A., Franklin C. S., Morgan E. N., Tivey D. J.**), J. Chem. Soc., 1958, March, 1145—1149 (англ.)

Описан новый метод получения 5-метилакридина (**I**), 3-хлор-(**II**), 2,8-дихлор-(**III**) и 2-хлор-7-метокси-(**IV**)-5-метилакридинов. Кипячением 4,5 часа с N-бромсукцинимидом в CCl_4, содержащем перекись бензоила, **I** и **II** бромированы в 5-бромметил-(**V**) [т. пл. 169—170° (из CCl_4)] и 5-бромметил-3-хлор-(**VI**) [т. разл. > 200° (из CCl_4)]-акридины; действием CH_3COOK в горячем

спирте V превращен в 5-ацетоксиметилакридин, т. пл. 124° (из сп.), гидролизованный 1 н. NaOH (17 час., 20°) в 5-оксиметилакридин, т. пл. 164—165° (разл.). Конденсацией V и VI с натрмалоновым эфиром (VII) в горячем спирте (1 час) и гидролизом образующегося р-ра разб. HCl получены β-(акридил-5) [т. пл. 305° (из CH_3COOH); метиловый эфир, т. пл. 92—93° (из сп.)] и β-(3-хлоракридил-5)-[т. пл. 263° (разл., из CH_3COOH); этиловый эфир (ЭЭ) (т. кип. 197—198°/0,4 *мм*, т. пл. 59° (из петр. эф.)]-пропионовые к-ты. Р-цией V с этаноламином в $CHCl_3$ (16 час., 20°) синтезированы 5-(2-оксиэтиламинометил)-акридин, т. пл. 133—134° (разл.), ацилированный $CHCl_2COCl$ в $CHCl_3$ при 20° в 5-(N-дихлорацетил-N-2-оксиэтиламинометил)-акридин, т. пл. 174° [разл.; из $HCON(CH_3)_2$]. Нагреванием ЭЭ (акридил-5)-циануксусной к-ты с р-ром соды получен 5-цианметилакридин, т. пл. 227—228° (из бзл.), гидролизованный спирт. р-ром HCl (2 дня, 0°) в дихлоргидрат ЭЭ (акридил-5)-иминоуксусной к-ты, т. пл. 237—238° (разл.), из которого при встряхивании с 8%-ным спирт. NH_3 образуется хлоргидрат 5-амидинометилакридина, т. пл. 268—269° (из сп.), а при кипячении (3 часа) с водой и последующей обработке р-ра NH_3 получается ЭЭ акридинуксусной-5 к-ты, т. пл. 127—128° (из петр. эф.). Синтезирован трихлоргидрат 2-хлор-7-метокси-5-(4-диэтиламино-1-метилбутиламинометил)-акридина (VIII). В р-р 0,62 моля VII и 0,6 *г-атома* Na в 255 *мл* спирта вносят 0,4 моля 5-хлоракридина без р-рителя или в 255 *мл* толуола, кипятят 16 час., вливают в р-р HCl, кипятят и выделяют (акридил-5)-малоновый эфир, выход 75%, т. пл. 101—102° (из петр. эф.), который кипятят 4 часа с разб. HCl (1 : 1), оставляют на 12 час. и отделяют I, выход 96%, т. пл. 115—116° (из петр. эфир.). Аналогично получают (2-хлор-7-метоксиакридил-5)-малоновый эфир, т. пл. 115° (из сп.), а также II, т. пл. 124—125° (из сп.), III, т. пл. 214° (из сп.), и IV, т. пл. 169° (из сп.). 7 *г* 2-хлор-5-формил-7-метоксиакридина в 130 *мл* C_6H_6 и 8 *мл* 4-амино-N,N-диэтилпентиламина кипятят 2 часа, оставляют на 12 час., отгоняют р-ритель, полученный анил, т. пл. 86—87° (из петр. эф.), гидрируют в спирте над Pt (из PtO_2), продукт растворяют в 150 *мл* 2 н. HCl, добавляют небольшой избыток $FeCl_3$, кипятят, фильтруют при ~ 20°, р-р подщелачивают поташом, осадок промывают ацетоном, извлекают этилацетатом, отгоняют р-ритель, остаток обрабатывают конц. HCl и получают VIII, выход 3 *г*, т. разл. > 160°.

Л. Щукина

64489. Хинолиновые аналоги подофиллотоксина. I. Предварительные опыты. Синтез некоторых производных 4-фенилхинолина. Фенел (Quinoline analogs of podophyllotoxin. I. Preliminary experiments. Syntheses of some 4-phenylquinoline derivatives. Fehnel Edward A.), J. Organ. Chem., 1958, **23**, № 3, 432—434 (англ.)

В связи с исследованием физиологич. свойств аналогов подофиллотоксина синтезированы 4-(3,5-диметоксифенил)-6,7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидрохинолин (I), 6,7-диметокси-4-фенилхинальдегид (II) и 6,7-диметокси-4-фенилхинальдиновая к-та (III). I получен конденсацией по Клайзену 3,4,5-триметоксиацетофенона (IV) с этилацетатом в 1-(3,4,5-триметоксифенил)-бутадиенон-1,3 (V), образующий с 3,4-диметоксианилином в присутствии HCl β-(3,4-диметоксианилино)-3,4,5-триметоксикротонофенон, выход 90%, т. пл. 145—146° (из CH_3OH), циклизующийся холодной конц. H_2SO_4 в 6,7-диметокси-4-(3,4,5-триметоксифенил)-хинальдин [выход 93%, т. пл. 153—154° (из бзл.-циклогексана); йодметилат, т. пл. 228—230° (разл.; из абс. сп.)], окисляющийся SeO_2 в водн. диоксане (кипячение 6 час.) в 6,7-диметокси-4-(3,4,5-триметоксифенил)-хинальдиновую к-ту (VI), выход 52%, т. пл. 224—225° (из сп.), и выделяемый из маточного р-ра 6,7-диметокси-4-(3,4,5-триметоксифенил)-хинальдегид, выход 40%, т. пл. 179—180° (из сп.), легко окисляемый 30%-ной H_2O_2 в ацетоне в VI; VI декарбоксилирован при 230—240° в 6,7-диметокси-4-(3,4,5-триметоксифенил)-хинолин (VII), выход 71%, т. пл. 140—141° (из циклогексана), не гидрирующийся в присутствии катализаторов или Sn и HCl; гидрирование VII Na и спиртом сопровождается частичным деметоксилированием и образованием I, т. пл. 101—103° (из сп.). II [выход 26%, т. пл. 121—123° (из сп.), вторичная т. пл. 136—137°; *n*-нитрофенилгидразон, т. пл. 260—261°] и III, выход 18%, т. пл. 182—183° (из сп.), получены окислением 6,7-диметокси-4-фенилхинальдина SeO_2 в водн. диоксане (см. выше). К 20 *мл* р-ра 97 ммолей IV в 0,1 *л* этилацетата добавляют в атмосфере N_2 0,3 *г-атома* Na, после начала р-ции приливают по каплям остаток р-ра IV, кипятят 4 часа, оставляют на 16 час. при 20°, разбавляют 20 *мл* воды, подкисляют 30 *мл* CH_3COOH и извлекают $CHCl_3$ V, выход 69%, т. пл. 101—102° (из CH_3OH).

Л. Щукина

64490. Синтетические вещества гипотенсивного действия. I. Лемперт, Лемперт (Szintétikus vérnyomáscsökkentők I. Lempert Károly, Lempert Károlyné), Magyar kém. folyóirat, 1957, 63, № 2—3, 84—87 (венг.; рез. нем.)

С целью изучения зависимости гипотенсивного действия от строения в-в синтезирован ряд производных 6,7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина (I). N-(δ-ацетоксибутил)-I (Ia) получен из I и δ-бромбутилацетата в присутствии $(C_2H_5)_3N$ в ацетоновом р-ре, выход 69%, т. пл. 61—62° (из бзн.-эф.); хлоргидрат, т. пл. 171—172° [из метилэтилкетона (М)], сукцинат, т. пл. 90—92° (из CCl_4-эф.), пикрат, т. пл. 151—153° (из сп.-ацетона). Ia уже при 80—85° или при вакуумной перегонке (0,5 *мм*) частично разлагается с образованием N-тетраметилен-I; хлоргидрат, т. пл. 144—146° (из М). Ia с $LiAlH_4$ с отщеплением эфирной группы дает N-(δ-оксибутил)-I (Iб); хлоргидрат, выход 83—88%, т. пл. 171—173° (из хлф.-эф.-сп.); Iб с C_6H_5COCl в ацетоне + $(C_2H_5)_3N$ образует N-(δ-бензоилоксибутил)-I; сукцинат, т. пл. 131—132° (из М). Аналогично получен N-(δ-анизоилоксибутил)-I; сукцинат, т. пл. 142,5—143° (из М-сп.). I с вератроилхлоридом ($CHCl_3$, 5 дней) дает N-(δ-вератроилоксибутил)-I; хлоргидрат, т. пл. 159—160° (из хлф.-эф.). Таким же путем получены N-(β-анизоилоксиэтил)-I, т. пл. 177—179°, N-(β-вератроилоксиэтил)-I, т. пл. 182—184° (оба из хлф-.эф.), и N-(δ-3′,4′,5′-триметоксибензоилоксибутил)-I; хлоргидрат, т. пл. 167—169° (из хлф.-эф.). При кипячении р-ра I и этиленхлоргидрина в присутствии $(C_2H_5)_3N$ и NaJ в ацетоне получают N-(δ-оксиэтил)-I; хлоргидрат, выход 52—58%, т. пл. 192—193° (из хлф.-эф.). Для сравнения при фармакологич. испытаниях по методу Сморгонского — Гольдфарба (Ж. общ. химии, 1940, **10**, 1113) синтезированы хлоргидраты (δ-оксибутил)-, (δ-ацетоксибутил)- и (δ-3,4,5-триметоксибензоилокси)-диэтиламина, т. пл. 88—90°, 91—93° и 136—138° соответственно. Большинство названных соединений показало гипотенсивное действие, аналогичное спазмолитич. активности папаверина.

С. Розенфельд

64491. Реакция фенил- и *n*-толиллития с 1-арилизохинолинами. Гилман, Содди (Reaction of phenyl- and *p*-tolyllithium with 1-arylisoquinolines. Gilman Henry, Soddy Theodore), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 12, 1716—1717 (англ.)

При действии *n*-$CH_3C_6H_4Li$ на 1-фенилизохинолин и при действии C_6H_5Li на 1-*n*-толилизохинолин образуется 1-фенил-(1-*n*-толил)-1,2-дигидроизохинолин, выход 2,5%, т. пл. 176—178° (разл.). Идентичность полученных в обоих случаях соединений подтверждена их

одинаковыми ИК-спектрами и отсутствием депрессии при плавлении смешанной пробы. Г. Браз

64492. **Синтез аналогов декаприна. Роз, Уолтерс, Мак-Юэн** (Synthesis of analogs of decapryn. Rose Norman C., Walters Lee R., McEwen William E.), J. Organ. Chem., 1958, **23**, № 3, 341—343 (англ.)

Этерификацией Na- или K-солей хинолил-2-(**Iа**), 6-метоксихинолил-2-(**Iб**), изохинолил-1-(**Iв**) и хинолил-4-(**Iг**)-метилфенилкарбинолов или дифенил-(изохинолил-1)-(**Iд**) и фенил-(тиенил-2)-(хинолил-2)-(**Iе**)-карбинолов β-диметиламиноэтилхлоридом (**II**) синтезированы β-диметиламиноэтиловые эфиры **Iа—е** (**IIIа—е**), являющиеся аналогами декаприна. **Iг**, пикрат, т. пл. 220,5—222° (из сп.), получен по Гриньяру из 4-бензоилхинолина и CH_3MgJ. В кипящий р-р 0,08 моля **Iа** в 25 *мл* толуола вносят 0,08 *г-атома* Na, кипятят 3 часа, постепенно приливают толуольный р-р 17 *г* **II**, кипятят 16 час., извлекают водой, органич. слой встряхивают с 10%-ной HCl, кислый р-р подщелачивают и извлекают петр. эфиром **IIIа**, выход 93%, т. пл. 75,3—76,4° (из сп.). Аналогично из **Iб—е** получают (указано в-во, выход в %, т. кип. в °С/*мм* и т. пл. в °С солей): **IIIб**, 83, 196—197/0,25, хлорплатинат 184—185,5; **IIIв**, 89, (хлоргидрат (ХГ) 226—228 (из сп.-этилацетата); **IIIг**, 11, 150—160/0,3, дипикрат 190—191,5 (из сп.), хлорплатинат 212 (разл.); **IIIд**, 92, т. пл. 99—99,7° (из абс. сп.), ХГ 197,6—198,4 (из абс. сп.); **IIIе**, 67, —, ХГ 201,5—202,5 (разл.; из сп.-эф.). Л. Щукина

64493. **Синтез 4-оксиметилхинолицидина. Лукеш, Червинка** (Synthesa 4-hydroxymethylchinolicidinu. Lukeš Rudolf, Červinka Otakar), Chem. listy, 1957, **51**, № 11, 2086—2089 (чешск.)

К р-ру реактива Гриньяра (из 96,5 *г* 5-бромпентена-1 и 17,3 *г* Mg в 400 *мл* эфира) прибавили р-р 49 *г* 1-метилпиперидона-2 в 80 *мл* эфира. После кипячения 4 часа через 12 час. выделили 23,5 *г* 1-метил-2-(пентенил-4)-1,4,5,6-тетрагидропиридина (**I**), т. кип. 100—104°/15 *мм*, наряду с 8,2 *г* неочищ. 1-метил-2,2-ди-(пентенил-4)-пиперидина (**II**); пикрат, т. пл. 103° (из водн. сп.). Из пикрата выделили свободное основание II, т. кип. 145°/13 *мм*. Гидрирование хлоргидрата I над PtO_2 в воде ведет к 1-метил-2-амилпиперидину, т. кип. 91—92°/14 *мм*; пикрат, т. пл. 108° (из водн. сп.); пикролонат, т. пл. 117—118° (из воды). Применение HCOOH, а также и электровосстановление приводят к избирательному восстановлению только двойной связи в пиперидеиновом кольце. 1-метил-2-(пентенил-4)-пиперидин (**III**), выход 77%, т. кип. 91,5°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,4648, синтезировали из 23,5 *г* **I**, 71 *г* HCOOK и 71 *г* 98%-ной HCOOH (150—155°, 6 час.) и перегонкой основания из щел. р-ра с водяным паром; пикрат, т. пл. 84,5° (из сп.). При электровосстановлении **I** в 20%-ной H_2SO_4 при 12 *в* и 1 *а* получили **III**. Из 6,8 *г* **III** в 15 *мл* 48%-ной HBr и 2,1 *мл* Br_2 при охлаждении получили 18 *г* бромгидрата 1-метил-2-(4,5-дибромпентил)-пиперидина (**IV**), т. пл. 137—139°. При нагревании (80°, 4 часа) водн. р-ра **IV** и Ag_2O после нейтр-ции HBr (к-той) и прибавления пикриновокислого Na образуется пикриновокислый N, 4-диметил-1,2,5,6,7,8,9,10-октагидрохинолицидиний (**V**), т. пл. 222° (из воды). Из 1 *г* **V** действем конц. HCl синтезировали соответствующий хлорметилат, после гидрирования которого (~ 20°, 760 *мм*) над PtO_2 выделили пикриновокислый N, 4-диметилхинолицидиний, т. пл. 243—244° (из сп.). Циклизацией **IV** при помощи CH_3COOAg без выделения полупродуктов получили прямо смесь обоих диастереоизомерных 4-оксиметилхинолицидинов. Смесь 4 *г* **IV** в 30 *мл* воды и 6 *г* CH_3COOAg оставили на 7 дней, насыщали H_2S, фильтрат сгустили, подкислили 3 *мл* лед. CH_3COOH и подвергали термич. распаду перегонкой при обычном давлении. Дистиллят подщелачивали, основания перегоняли с водн. паром и получили 1 *г* 4-оксиметилхинолицидин, т. кип. 81°/0,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4909. J. Plešek

64494. **Анилы. Часть I. Синтезы 9-фенилфенантридина. Бартрам, Гаррисон, Шорт** (Anils. Part I. Synthesis of 9-phenylphenanthridine. Bartram C. A., Harrison D., Short W. F.), J. Chem. Soc., 1958, March, 1158—1162 (англ.)

2-бензилиденаминодифенил (**I**) при кипячении ~ 30 мин. с PCl_5 в C_6H_5Cl или 1,2,4-$Cl_3C_6H_3$, или с $SnCl_4$ в *о*-$Cl_2C_6H_4$, циклизуется с выходом до 75% в 9-фенилфенантридин (**II**); при циклизации **I** $SnCl_4$ в кипящем C_6H_5Cl (4,5 часа) кроме **II**, выход 65%, образуются 2-амино-(**III**) и 2-бензиламино (**IV**)-дифенилы с выходами 6,6 и 17,9% соответственно; добавка HCl не изменяет соотношения этих продуктов. С $POCl_3$ в $C_6H_5NO_2$ или с $AlCl_3$ и $CHCl_2CHCl_2$ выход **II** достигают лишь 51 и 45%; $POCl_3$ в 1,2,4-$Cl_3C_6H_3$ почти не циклизует **I**. **IV**, т. пл. 89—91° (из CH_3OH), синтезированный бензилированием **III**, при кипячении с C_6H_5Cl и $SnCl_4$ также превращается в **II**. **I** восстановлен $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране в 9,10-дигидро-9-фенилфенантридин (**V**), выход 57%, т. пл. 114—115° (из сп.), ацетильное производное, т. пл. 138—139° (из сп.), который при нагревании с р-ром **I** в $CHCl_2CHCl_2$ дает **II** и **IV**; возможно, что **V** является промежуточным продуктом в описанных выше р-циях. 1 моль **III**, 1 моль C_6H_5CHO и 90 *мл* CH_3COOH кипятят 30 мин., перегоняют и получают **I**, выход 70%, т. кип. 154—157°/0,1—0,2 *мм*; стифнат, т. пл. 148—150°. Л. Щукина

64495. **Циклазины. Синтез нового класса ароматических соединений. Бокелхейд, Уиндгассен** (Cyclazines. The synthesis of a new class of aromatic compounds. Boekelheide V., Windgassen R. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 8, 2020 (англ.)

Циклизацией замещ. пирроколинов (**I**) синтезированы соединения (**II**), которые предложено называть циклизинами. **I** ($R = C_6H_5$, $R' = CH_3$), т. пл. 83—83,5°, обрабатывают *н*-C_4H_9Li и затем $C_6H_5CON(CH_3)_2$ (**III**); получают **I** ($R = C_6H_5$, $R' = CH_2COC_6H_5$) (**Iа**), т. пл. 125—127°. Нагревание **Iа** в лед. CH_3COOH приводит к **II** ($R = R' = C_6H_5$), т. пл. 143,5—144°. Аналогично, но при применении вместо **III** $HCON(CH_3)_2$, синтезируют **I** ($R = C_6H_5$, $R' = CH_2CHO$), который циклизуется в **II** ($R = H$, $R' = C_6H_5$ или $R = C_6H_5$, $R' = H$) (**IIа**), т. пл. 98—99°. Для доказательства строения **IIа** действием

н-C_4H_9Li и **III** на **I** ($R = H$, $R' = CH_3$) (**Iб**), т. кип. 124°/34 *мм*, получен **I** ($R = H$, $R' = CH_2COC_6H_5$), т. пл. 111—112°, циклизация которого привела к **IIа**. Из **Iб**, *н*-C_4H_9Li и $HCON(CH_3)_2$ образуется **I** ($R = H$, $R' = CH_2CHO$), превращающийся после циклизации в родоначальный член ряда **II** ($R = R' = H$) (цикл-[3,2,2]-азин), т. пл. 65—66°. **II** в противоположность **I** стойки к действию воздуха, света и к нагреванию и не обладают основными свойствами; УФ-спектр **II** не изменяется после прибавления к-т. Г. Браз

64496. **Получение 3-оксиметилпиразолона-5 из 3-карбэтоксипиразолона-5. Окуда, Прайс** (Preparation of 3-hydroxymethyl-5-pyrazolone from 3-carbethoxy-5-pyrazolone. Okuda Takuo, Price Charles C.), J. Organ. Chem., 1958, **23**, № 4, 647 (англ.)

64,1 ммоля 3-карбэтоксипиразолона-5 восстанавливают действием 5 *г* $LiAlH_4$ в 400 *мл* эфира по методу экстракции и после разложения выделяют из выпавшего осадка 0,35 *г* 3-оксиметилпиразолона-5 (**I**), т. пл.

156—158° (из сп.). Приведены частоты в ИК-спектре I. Г. Браз

64497. Лабильные продукты обмена веществ. V. К биогенезису формиминоглицина из 4(5H)-имидазолона. Фретер, Рабиновиц, Уиткоп (Labile Stoffwechselprodukte. V. Zur Biogenese des Formiminoglycins aus 4(5H)-Imidazolon. Freter Kurt, Rabinowitz Jesse C., Witkop Bernhard), Liebigs Ann. Chem., 1957, 607, № 1—3, 174—187 (нем.)

Показано, что 4(5H)-имидазолон (I) из-за необычайной лабильности нельзя получить методами, известными для синтеза его замещенных. Так, при действии оснований на $NH=CHNHCH_2COOR$ (II $R = CH_2CH_2C_6H_5$) (IIa) образование I подтверждено лишь спектрофотометрически и ферментативно. На образование I при диазотировании 4(5)-аминоимидазола указывает выделение его продуктов конденсации и окисления, которые разделены на ионообменных колонках. Быстрое расщепление свежеприготовленного р-ра I до II (R = H) (IIб) [пикрат, т. пл. 183—185° (разл.)] экстрактом фермента из *Clostridium cylindrosporum* подтверждает предположение, что I, а не амид IIб, является недостающим лабильным промежуточным соединением в биохим. процессе расщепления ксантина до IIб. Приведены следующие неудачные попытки синтеза I. $CH_2CONHCSNR'$ (III) (всюду $R' = OCOCH_2C_6H_5$), полученный из $R'NHCH_2COOH$ и NH_4SCN, со скелетным Ni образует $CH_2CONHCH_2NR'$ (IV), а с H_2O_2 образует $CH_2CONHCONR'$ (V). Гидрирование IV и V над Pd-черню приводит к 4(5)-имидазолидону (VI) и гидантоину соответственно. VI не удалось получить гидролизом N-бензоил-4(5)-имидазолидона (VII). Гидролиз VI 0,1 н. NaOH приводит к глицину, а 0,1 н. HCl к глицинамиду. 3,4-дегидро-2-тиогидантоин [полученный с плохим выходом (5%) из глиоксалевой к-ты и NH_2CSNH_2], т. пл. 260° (разл.; из пиридина), *Rf* 0,45, при гидрировании над скелетным Ni образует также VI. Конденсация $NH_2CH_2COOC_2H_5$ с $NH=CHOC_2H_5$ приводит к $C_2H_5OCH=NCH_2COOC_2H_5$; пикрат, т. пл. 162—163° (из CH_3OH-эф.). 6 *г* $R'NHCH_2COOH$, 2,7 *г* NH_4SCN в 30 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 3 *мл* лед. CH_3COOH нагревают (90°, 1 час), получают 4 *г* III, т. пл. 183—184° (из CH_3OH); $R'NHCH_2CONH_2$ (из $NH_2CH_2CONH_2$ и $R'Cl$ с MgO), т. пл. 137,5° (из сп.); $C_6H_5CH_2NHCH_2CONH_2$ (см. РЖХим, 1957, 8054), т. пл. 92° (из этилацетата-петр. эф.); хлоргидрат, т. пл. 233° (из сп.). 1 *г* III в 50 *мл* абс. спирта кипятят 1 час с 3 *г* скелетного Ni, фильтрат упаривают в вакууме досуха, получают 200—300 *мг* IV, т. пл. 166—167° (из сп.). Аналогично получают VII, т. пл. 198—200°. 500 *мг* III в 40 *мл* лед. CH_3COOH смешивают с 2 *мл* 30%-ной H_2O_2 при 30—40°, через 3 часа упаривают в вакууме досуха при 20° над KOH, получают 280 *мг* V, т. пл. 144,5° (из воды). 400 *мг* IV в 100 *мл* абс. спирта с 45 *мг* Pd-черни гидрируют 2 часа, фильтрат упаривают в вакууме, получают VI, *Rf* 0,2; пикрат, т. пл. 194° (разл.; из воды-сп., 1 : 2); кислый оксалат (гидрат), т. пл. 166—169° (из сп.-эф.). Из 350 *мг* IIб и 20 *мл* $C_6H_5CH_2CH_2OH$ с HCl (газ) (1 час, 90°) получают после смешивания с 500 *мл* эфира хлоргидрат IIa, выход 60%, т. пл. 120° (из CH_3OH-эф.); пикрат, т. пл. 145°. Сообщение IV см. РЖХим, 1957, 74369. М. Линькова

64498. Мурексин и родственные производные имидазола. Сообщение I. О некоторых путях синтеза и некоторых свойствах мурексина. Изомурексин. Пазини, Кода (Murexina e derivati imidazolici affini. Nota I. Su alcune vie di sintesi e su alcune proprietà della Murexina. Isomurexina. Pasini Claudio, Coda Severina), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 12, 1440—1449 (итал.)

Кроме описанного ранее способа (см. РЖХим, 1956, 32656), мурексин [β-(имидазолил-4)-акрилхолин] (I) может быть получен: а) конденсацией монохлорангидрида малоновой к-ты (II) с хлоридом холина (III) в малонилхолин, который реагирует с 4-формилимидазолом (IV), образуя β-карбоксимурексин, декарбоксилируемый в I; и б) взаимодействием 2-хлорэтилового эфира α-хлор-β-(имидазил-4)-пропионовой к-ты (V) с $N(CH_3)_3$ в спирте; в этом случае в маточном р-ре констатировано присутствие 45% в-ва, лишенного биологич. активности, отличающегося от I константой диссоциации, являющегося, вероятно, изомером I и названного авторами «изомурексином» (VI). Примесью VI объясняются некоторые несовпадения в т-рах плавления образцов I, полученных различными способами. Улучшен синтез II. В р-р 20 *г* $ClCOCH_2COCl$ в 0,1 *л* эфира пропускают несколько часов ток CO_2, сохраняя объем р-ра периодич. добавлением эфира, приливают 60 *мл* $CHCl_3$, фильтруют, разбавляют петр. эфиром, оставляют при —30° и отделяют II, выход 50—60%, т. пл. 65—70°. 5,5 *г* II, 4,6 *г* III и 15 *мл* абс. эфира размешивают 15—20 мин., декантируют эфирный слой, остаток нагревают до 60° и добавляют р-р 3 *г* IV в 7 *мл* спирта, содержащего 1 *мл* конц. HCl, через несколько минут приливают 30 *мл* C_6H_6, размешивают, сливают бензольный слой, приливают еще 30 *мл* C_6H_6, смесь медленно перегоняют при 100°, остаток растирают с 99%-ным спиртом и получают хлоргидрат хлорида I (VII) (полугидрат), т. пл. 231—233° (разл.). Смесь 40 *г* хлоргидрата V, 0,2 *л* абс. спирта и 100 *г* $N(CH_3)_3$ нагревают 50 мин. при 120°, отгоняют р-ритель при т-ре $< 40°$, остаток растворяют в 250 *мл* абс. спирта, приливают по каплям смесь 4 *мл* воды с 4 *мл* спирт. HCl, вносят кристалл VII и через 24 часа отделяют VII; моногидрат, выход 14 *г*, т. пл. 234—236° (разл.); дипикрат, т. пл. 216—218° (из воды); спирт. маточный р-р разбавляют равным объемом эфира, через несколько часов декантируют р-р, операцию повторяют 3 раза и получают в-во, т. пл. 209—213° (разл.), состоящее по анализам из безводн. VII и 45% VI. Д. Витковский

64499. Мурексин и родственные производные имидазола. Сообщение II. Мурексин и 4-(5)-имидазилкарбоксилхолин. Изомеризация и деметилирование. Пазини, Кода (Murexina e derivati imidazolici affini. Nota II. Murexina e 4(5)imidazil-carbossilcolina: isomerizzazione e demetilazione. Pasini Claudio, Coda Severina), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 12, 1450—1463 (итал.)

Продолжено исследование р-ций, приводящих к изомеризации мурексина (I). При длительном (3 месяца) хранении маточного р-ра, полученного при синтезе I из хлоргидрата 2-хлорэтилового эфира (II) β-(имидазолил-4)-акриловой к-ты (III) и $N(CH_3)_3$ в 99,9%-ном спирте (см. РЖХим, 1956, 32656), выделяется в-во, т. пл. 212—217° (разл.), не отличающееся по своей хроматограмме от хлоргидрата хлорида I (IV) и состоящее, по данным анализа и потенциометрич. измерениям, из IV (59%) и дихлоргидрата (ДХГ) 2-диметиламиноэтилового эфира III (V), т. пл. 245—246°, который и удалось выделить многократной кристаллизацией из спирта. V, по-видимому, образуется в результате миграции CH_3-группы и последующего ее элиминирования, возможно, в виде CH_3OH, но во всяком случае не в виде $(CH_3)_4N^+$, так как последний не обнаружен ни в каких р-циях, сопровождающихся изомеризацией I. При нагревании (75 мин., 120°) II и $N(CH_3)_3$ в абс. спирте в условиях, полностью исключающих влажность, образуется промежуточное комплексное соединение, состоящее из 4 молей $N(CH_3)_3$, 2 молей II и 3 молей HCl, которое при обработке водн. р-ром пикриновой к-ты превращается

в дипикрат I, а при действии 30%-ной NaOH разлагается с выделением теоретич. кол-ва $N(CH_3)_3$. Синтезированы хлорид холинового эфира (VI) имидазолкарбоновой-4 к-ты (VII), являющегося аналогом I, и 2-диметиламиноэтиловый эфир VII (VIII). При нагревании хлоргидрата (ХГ) VI с $N(CH_3)_3$ в абс. спирте (1,5 часа, 135—140°) получены ДХГ VIII и $N(CH_3)_4Cl$; однако при аналогичной обработке IV не образуется даже следов $N(CH_3)_4Cl$, хотя IV на 30—35% превращается в V. Действием 10%-ной щелочи на водн. р-р II выделено основание, т-ра плавления которого изменяется (возможно, в результате полимеризации) от 139—142° до 145—149°. 5 *г* VII растворяют в горячем CH_2ClCH_2OH, пропуская в смесь струю HCl, нагревают 2 часа, отгоняют CH_2ClCH_2OH, остаток растирают с эфиром, фильтруют, растворяют в 0,1 *л* воды, нейтрализуют и получают 2-хлорэтиловый эфир VII (IX), выход 5 *г*, пикрат, т. пл. 131—134°. 2,5 *г* пикрата IX и 14 *мл* $N(CH_3)_3$ нагревают 2 часа при 120° и получают холиновый эфир VII (X); пикрат, т. пл. 176—178°. 0,66 *г* X растирают с 0,47 *г* хлорида лауроксифенил-2,4-дигуанидина, смесь вносят в 30 *мл* кипящей воды, фильтруют при 20°, упаривают досуха и получают VI (моногидрат), выход 0,24 *г*, т. пл. 168—171°. Продукт взаимодействия 5 *г* VII с HCl и CH_2OHCH_2Cl (см. выше) нагревают (2 часа, 120°) с 50 *мл* абс. спирта и 45 *мл* $(CH_3)_3N$, отгоняют р-ритель, остаток растворяют в 50 *мл* 99,9%-ного спирта, добавляют 0,7 *мл* спирт. HCl (рН 2) и на следующий день отделяют ДХГ VIII, выход 2,3 *г*, т. пл. 142—145°, из маточного р-ра выделяют пикрат. Д. Витковский

64500. **Мурексин и родственные производные имидазола. Сообщение III. Имидазилацетил-, имидазилпропионил- и имидазилбутирилхолины; имидазилметокси- и имидазилпропоксихолины. П а з и н и, К о д а** (Murexina e derivati imidazolici affini. Nota III. Imidazilacetil-, imidazilpropionil- ed imidazilbutirilcolina; imidazilmetossi- ed imidazilpropossicolina. P a s i n i C l a u d i o, C o d a S e v e r i n a), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 12, 1464—1477 (итал.)

Для фармакологич. сравнения с β-(имидазил-4)-акрилхолином синтезированы соли следующих его аналогов: RCH_2COR' (I), RCH_2CH_2COR' (II), $RCH_2CH_2CH_2COR'$ (III), RCH_2R' (IV) и $RCH_2CH_2CH_2R'$ (V) [всюду R = 4-имидазил, $R' = OCH_2CH_2N^+(CH_3)_3$]. Полученные соединения обладают курареподобной активностью, но мурексин остается наиболее активным из этой группы в-в. Охлаждаемый р-р 2 *г* RCH_2CN (полученного по схеме $RCH_2OH \rightarrow RCH_2Cl \rightarrow CH_2CN$) в 20 *мл* CH_2OHCH_2Cl насыщают HCl, на следующий день отгоняют CH_2OHCH_2Cl, приливают 20 *мл* воды, смешивают с р-ром 5 *г* пикриновой к-ты (VI) и получают пикрат (ПК) $RCH_2COOCH_2CH_2Cl$ (VII), выход 6 *г*, т. пл. 124—126° (из водн. сп.). 3,5 *г* VII и 20 *мл* $N(CH_3)_3$ нагревают 2 часа при 100°, отгоняют $N(CH_3)_3$, остаток растворяют в смеси абс. спирта и ацетона (1 : 1), упаривают досуха, растворяют в воде, содержащей несколько капель HCl, приливают р-р VI и отделяют дипикрат (ДПК) I, т. пл. 199—202°. Смесь 0,5 *г* ДПК и 0,35 *г* хлорида лауроксифенил-2,4-дигуанидина вносят при 80° в 25 *мл* воды, фильтруют при 20° и получают р-р хлоргидрата (ХГ) I. К р-ру 5 *г* ХГ RCH_2Cl в 20 *мл* этиленгликоля добавляют р-р 1,5 *г* Na в 25 *мл* этиленгликоля, слегка нагревают, на следующий день фильтруют, упаривают досуха, остаток кипятят с 30 *мл* $SOCl_2$, отгоняют $SOCl_2$, растворяют в воде, подщелачивают р-ром NaOH и извлекают эфиром $RCH_2OCH_2CH_2Cl$ (VIII); ХГ, т. пл. 132—135° (из сп.-эф.). 0,4 *г* ХГ VIII, 7 *мл* $N(CH_3)_3$ и 3 *мл* абс. спирта нагревают 1 час при 115—120° и выделяют IV в виде ДПК, выход 0,5 *г*, т. пл. 208—210° (из воды). К 105 *г* $LiAlH_4$ в 0,3 *л* эфира приливают по каплям 67 *г* $RCH_2CH_2COOC_2H_5$ в 0,5 *л* эфира, размешивают 1 час и выделяют как обычно $R(CH_2)_3OH$ в виде оксалата, выход 60 *г*, т. пл. 138—140°, который нагреванием с $SOCl_2$ или PBr_3 (в $CHCl_3$) превращают в $R(CH_2)_3Cl$, т. пл. 96—99°, или $R(CH_2)_3Br$, т. пл. 92—95°; последний цианируют NaCN в водно-спирт. р-ре в $R(CH_2)_3CN$, т. пл. 132—134° (из этилацетата), из которого получают $R(CH_2)_3COOCH_2CH_2Cl$; ПК, т. пл. 99—102°, превращаемый (см. I) в ДПК III, т. пл. 160—164° (из водн. сп.). 4,5 *г* $R(CH_2)_3Br$ конденсируют в присутствии Na с этиленгликолем (16 час. при —3°, затем 2 часа при 100°), продукт действием $SOCl_2$ превращают в $R(CH_3)_2OCH_2CH_2Cl$, который нагревают с $N(CH_3)_3$ (см. выше), продукт растворяют в воде, пропускают через колонку с порошком целлюлозы и вымывают 1 н. HCl в C_4H_9OH V; ДПК, т. пл. 182—185° (из 90%-ного сп.). 9 *г* ХГ хлорида мурексина моногидрата в 250 *мл* абс. спирта гидрируют над скелетным Ni (1 час, 60 *ат*, 100°) и выделяют II; ДПК, т. пл. 174—176°. 8 *г* ДПК II растворяют в кипящей воде, разбавляют при 50° спиртом и на следующий день отделяют смесь кристаллов, механически разделяемую на форму, т. пл. 179—181°, выход 6,6 *г*, и форму с т. пл. 169—171°, выход 0,5 *г*; последняя при нагревании в водн. р-ре (2 часа, 120°) превращается в первую. Д. Витковский

64501. **Замещенные β-аминоэтилиндазолы. Э й н с у э р т** (Substituted β-aminoethylindazoles. A i n s w o r t h C.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 4, 966—967 (англ.)

В развитие предыдущей работы (РЖХим, 1958, 36244) синтезированы дихлоргидраты 3-β-диметиламиноэтил- (I), 3-β-изопропиламиноэтил-5-оксииндазола (II) и их О-бензилпроизводные, показавшие при испытаниях довольно высокое, но кратковременное фармакологич. действие (ФД) на изолированной мышце. I, являющийся индазольным аналогом буфотенина, в отличие от II, по действию подобен серотонину. Синтезированы также дихлоргидраты I (III) и 2-β-аминоэтилиндазола (IV), не обладающие заметным ФД. 4,6 *г* этилового эфира 5-бензилоксииндазолуксусной-3 к-ты (V к-та) и 30 *мл* $(CH_3)_2NH$ в 100 *мл* CH_3OH (20°, 7 дней) дают N,N-диметиламид V, выход 33%, т. пл. 163° (из этилацетата-петр. эф.). Из 2 *г* амида и 3,8 *г* $LiAlH_4$ в 300 *мл* сухого тетрагидрофурана (кипячение 12 час.) выделяют основание, дающее с эфирн. HCl О-бензил-I (Ia), выход 42%, т. пл. 185° (из сп.-эф.), который получают также из хлоргидрата 3-(β-хлорэтил-5-бензилоксииндазола (VI) и $(CH_3)_2NH$. 0,74 *г* Ia, 0,7 *г* 5%-ного Pd/C и 50 *мл* 50%-ного спирта встряхивают с H_2 5 час., фильтрат упаривают и получают I, выход 54%, т. пл. 218° (разл.; из смеси сп.-эф., содержащей немного HCl). Смесь 2,7 *г* 3-β-аминоэтил-5-бензилоксииндазола (см. ссылку), 2 *мл* ацетона, 0,1 *г* Pt (из PtO_2) в 50 *мл* спирта гидрируются 12 час. и выделяют О-бензил-II (IIa), выход 32%, т. пл. 115° (из этилацетата-петр. эф.); дихлоргидрат, т. пл. 233°; из 1 *г* IIa и 1 *г* 5%-ного Pd/C в 100 *мл* этилацетата (гидрирование 12 час.) выделяют II, выход ~ 100%, т. пл. 225° (моногидрат). 3,1 *г* этилового эфира V восстанавливают аналогично, как при получении Ia, и выделяют 3-β-оксиэтил-5-бензилоксииндазол, выход 93%, т. пл. 162° (из этилацетата), который с $SOCl_2$ (кипячение 2 часа и разбавление эфиром, содержащим HCl) дает VI, выход 23%, т. пл. 140° (из сп.-эф.). VI при нагревании со спиртом дает хлоргидрат 3-β-этоксиэтил-5-бензилоксииндазола, т. пл. 160°. Из V аналогично II получают 5-оксииндазолуксусную-3 к-ту, выход 54%, т. пл. 210° (разл.; из воды). Этиловый эфир индазолуксусной-2 к-ты и насыщ. р-р NH_3 в CH_3OH (20°, 12 час.) дают 2-карбамилметилиндазол, выход 37%, т. пл. 205° (из сп.), который (0,05 моля) нагревают ~ 100°, 30 мин.) с 0,05 моля *n*-толуолсульфохлорида

в 9 *г* пиридина, выливают в воду и получают 2-цианометилиндазол (VII), выход 50%, т. пл. 82° (из 50%-ного сп. и этилацетата-петр. эф.). Индазол и акриламид (по 0,1 моля), 1 *мл* 40%-ного $C_6H_5CH_2(CH_3)_3NOH$ и 100 *мл* $(CH_3)_3COH$ выдерживают ($\sim$ 50°, 12 час. и $\sim$ 20°, 2 дня), осадок (содержит 15% 1-β-карбамилэтилиндазола (VIII)) кристаллизуют из спирта и получают 2-β-карбамилэтилиндазол (IX), выход 50%, т. пл. 185—187° (из этилацетата-сп.). 3,6 *г* **VII** и 0,1 *г* Pt (из PtO_2) в 25 *мл* $(CH_3CO)_2O$ гидрируют $\sim$ 6 час. и выделяют в виде пикрата 2-β-ацетиламиноэтилиндазол, выход 30%, т. пл. 182° (из сп.), который встряхивают 5 мин. с 50 *мл* $C_6H_5NO_2$ + 50 *мл* конц. HCl, водн. слой нагревают ($\sim$ 100°, 5 час.); упаривают в вакууме и выделяют IV, выход 60%. **IV** получают также из 0,02 моля IX, 0,1 моля NaOH в 30 *мл* ледяной воды, содержащей 0,02 моля Cl_2 (размешивают 2 часа, нагревают 1 час, экстрагируют этилацетатом и прибавляют эфирный HCl), выход 64%, т. пл. 215° (разл.; из спл.). 7 *г* 1-β-карбоксиэтилиндазола и 7 *г* мочевины нагревают (190°, 2 часа), добавляют 50 *мл* 1 н. NaOH и этилацетатом экстрагируют **VIII**, выход 57%, т. пл. 143° (из этилацетата). Из **VIII** аналогично **IV** получают III, выход 77%, т. пл. 180° (разл.; из разб. сп.). Приведены $\lambda_{макс}$ в $m\mu$ и $\lg\varepsilon$ для полученных в-в.

О. Кильдишева

64502. Исследования в ряду ди- и тетраперикарбоновых кислот. Красовицкий Б. М., Уч. зап. Харьковск. ун-т, 1957, 95, Тр. Хим. фак. и Н.-и. ин-та химии ХГУ, 18, 231—248

Обзор работ автора по синтезу аминофенилимидов и бензимидазоловых производных ди- и тетраперикарбоновых к-т и получению из них кислотных, ледяных и кубовых красителей и пигментов. Библ. 34 назв.

В. Яшунский

64503. Аутоконденсация ацетаминоацетальдегида и аминоацетона. Корнфорт (Self-condensation of acetamidoacetaldehyde and of aminoacetone. Cornforth J. W.), J. Chem. Soc., 1958, March, 1174—1176 (англ.)

При нагревании в слабощелочном р-ре $CH_3CONHCH_2$-CHO (I) превращается в 3-ацетамино-1-ацетилпиррол (II). Полученная Габриэлем и Кольманом (Ber., 1902, **35,** 3805) из $CH_3COCH_2NH_2 \cdot HCl$ жидкая форма основания $C_6H_{10}N_2$ (IIIа, IIIб твердая форма), как показывают результаты гидрирования **IIIа**, является дигидро-2,5-диметилпиразином, судя по ИК-спектру, скорее всего 3,4-дигидроизомером. Возможно, что **IIIб** представляет собой полимер **IIIа**. К 2 *г* $H_2NCH_2CH(OC_2H_5)_2$ и 2 *мл* пиридина в 20 *мл* безводн. эфира приливают 1,5 *мл* $(CH_3CO)_2O$, через 10 мин. прибавляют 2,8 *г* безводн. K_2CO_3 и через $\sim$ 12 час. выделяют разгонкой 2,4 *г* диэтилацеталя I (Iа), т. кип. 72°/0,04 *мм*, т. пл. 20°. 1,8 *г* **Iа** гидролизуют нагреванием (5 мин.) с 50 *мл* 0,1 н. HCl, р-р нейтрализуют, насыщают CH_3COONa и слабо кипятят 2 часа. Затем извлекают этилацетатом, упаривают, прибавляют водн. р-р $HgCl_2$, осадок суспендируют в 10 *мл* воды, обрабатывают H_2S и из фильтрата извлекают эфиром 3-ацетаминопиррол (IV), выход 35 *мг*, т. пл. 91—92° (после возгонки при 75—90°/0,01 *мм*); **IV** быстро темнеет на воздухе. При хранении в атмосфере N_2 образец **IV** не изменился за 6 лет. 0,5 *г* метилового эфира пирролкарбоновой-3 к-ты (**V** к-та) нагревают 7 час. с 0,23 *мл* 90%-ного $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ и 0,3 *мл* воды, полученный гидразид, выход 484 *мг*, т. пл. $\sim$ 120°, растворяют в 4 *мл* 1 н. HCl и обрабатывают р-ром 276 *мг* $NaNO_2$. Выход азида **V** 317 *мг*, т. разл. 105°. 300 *мг* азида кипятят 8 мин. с 3 *мл* CH_3COOH до прекращения выделения газов, упаривают, извлекают этилацетатом, вновь упаривают, остаток очищают через ртутную комплексную соль и получают 42 *мг* **IV**. 2 *г* **Iа** гидролизуют нагреванием с 20 *мл* 0,05 н. HCl (несколько минут), слегка подщелачивают, насыщают CH_3COONa и последовательно нагревают и извлекают этилацетатом 10 раз; вытяжку упаривают, остаток возгоняют при 110—170°/0,05 *мм* и получают 50—60 *мг* **II**, т. пл. 171° (из CH_3OH-эф.). 384 *мг* **IIIа** гидрируют в спирте над Pt (из 50 *мг* PtO_2) и получают *транс*-2,5-диметилпиперазин, т. пл. 117°; 1,4-дибензоильное производное, т. пл. 225°. **IIIа**, т. кип. 36°/0,4 *мм*, т. пл. $\sim$ 10°, не дает окраски с реактивом Эрлиха, быстро изменяется на воздухе.

Г. Брез

64504. Изучение взаимодействия 5,5-динатрзамещенного 2-тиобарбитуровой кислоты с парами этилового спирта. Сато (Sato Yosisige), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, **78,** № 7, 917—920 (японск.)

Пропускают пары спирта в вакууме при т-ре 0—150° через Na-производные 5-(1-метилбутил)-5-этил-2-тиобарбитуровой к-ты (тиопентал-Na) и 5-(1-метилбутил)-5-этилбарбитуровой к-ты (пентобарбитал-Na), получают C_2H_5ONa и соответствующие к-ты. Исходные в-ва помещаются на чашке пружинных кварцевых весов Мак-Бена. О ходе р-ции судят по изменению веса в зависимости от т-ры и относительного давления паров спирта.

Н. Швецов

64505. Имиды карбаминомалеиновой кислоты из амида малоновой кислоты и диэтилоксалата. Уайли, Слеймейкер (Carbamylmaleimides from the malonamide-diethyl oxalate reaction. Wiley Richard H., Slaymaker S. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 6, 1385—1388 (англ.)

При р-ции амида малоновой к-ты с небольшим избытком $(COOC_2H_5)_2$ в метанольном р-ре 1,5-экв CH_3ONa (2 часа, 20°) получается в-во, из которого при перекристаллизации из горячей воды и при кипячении с кол-вом воды, недостаточным для его растворения, образуются отличающиеся ИК-спектрами соли (**I** и **II**), превращающиеся при действии кипящей разб. HCl в имид 2-окси-3-карбамидомалеиновой к-ты (III); дигидрат, т. разл. 230°; динитрофенилгидразон, т. пл. 233—234°. При кипячении 30 мин. с $POCl_3$ **I — III** превращаются в имид 2-хлор-3-цианмалеиновой к-ты (**IV**), выход 59—68%, т. пл. 187—189° (из бзл.), образующий с анилином, *м*- и *п*-хлоранилинами и 2,6-диметиланилином в кипящем CH_3OH, с пиперидином в диоксане и с кипящими CH_3OH и C_2H_5OH имиды 2-R-3-цианмалеиновой к-ты (приведены R и т. пл. в °C): C_6H_5NH (**V**), 228—229 (из CH_3OH); *м*-ClC_6H_4NH, 209—210 (из CH_3OH); *п*-ClC_6H_4NH, 259—260 (из CH_3OH); 2,6-$(CH_3)_2C_6H_3NH$, 250—251 (из водн. CH_3OH); $C_5H_{10}N$, 209—210 (из водн. CH_3OH); CH_3O, 190—191 (из петр. эф.-этилацетата); C_2H_5O, 136—137,5 (из петр. эф.-этилацетата). С *о*-фенилендиамином **IV** дает нитрил 2,3-дигидро-2-кето-(1H)-пирроло-[2,3-*b*]-хиноксалинкарбоновой-3 к-ты, т. пл. > 360° [из CH_3OH-$HCON(CH_3)_2$]. Кипячением дигидрата **III** с анилином или *м*-хлоранилином получены имиды 2-анилино-(VI) (т. разл. 300°) и 2-*м*-хлоранилино-[т. пл. 273—275° (из водн. диоксана)]-3-карбамидомалеиновых к-т; **VI** синтезирован также щел. гидролизом **V**. Аналогично **III** из амида фенилмалоновой к-ты получен имид 2-окси-3-фенилмалеиновой к-ты, выход 57%, т. пл. 217,5—219°; ацетат, т. пл. 133—135° (из CH_3OH), превращенный в имид 2-анилино-3-фенилмалеиновой к-ты, т. пл. 179—180°. Строение всех синтезированных соединений подтверждено данными ИК- и УФ-спектров.

Л. Щукина

64506. Исследования в пуриновом ряду. 2,8-дихлор-6-окси- и 6-хлорпурин. Кравери, Дзони (Ricerche nella serie puricina. 1. 2—8-dialchil-6-ossi-e 6-cloro-purine. Craveri Franco, Zoni Giorgio), Chimica, 1957, 33, № 12 473—478 (итал.; рез. англ.)

С целью исследования физиологич. действия получен ряд 2- и 8-замещ. гипоксантинов и их 6-Cl-производных. Смесь 0,4 моля CH_3ONa в CH_3OH, 0,1 моля $CNCH_2COOC_2H_5$ и 0,1 моля $CH_3C(=NH)NH_2 \cdot HCl$ в CH_3OH кипятят 2 часа, получают 2-метил-4-амино-6-оксипиримидин (I), выход 81%, т. пл. 295—297° (из воды). К смеси 0,2 моля NaOH и 0,1 моля I в воде при 5° прибавляют водн. р-р 0,1 моля $C_6H_5N_2Cl$, выделяют 2-метил-4-амино-5-фенилазо-6-оксипиримидин (II), выход колич., т. пл. 320° (из пиридина). К кипящей суспензии II в воде добавляют $Na_2S_2O_4$ до полного обесцвечивания, получают 2-метил-6-окси-4,5-диаминопиримидин (III), выход 92%, т. пл. 255° (разл.; из воды). 1 *г* III и 10 *мл* $HCONH_2$ кипятят 20—25 мин., прибавляют 5 *мл* воды, при стоянии в холодильнике (48 час.) выпадает 2-метил-6-оксипурин (IV), т. пл. 350° (после высаживания HCl из щел. р-ра, кристаллизации из разб. CH_3COOH и сублимации при 230°/0,1 *мм*). Аналогичным образом, исходя из III и соответствующих к-т, получают 8-R-замещ. 2-метил-6-оксипурины (приведены R и т. пл. в °C): CH_3, 335; C_2H_5, 336; C_3H_7, 326,5; *изо*-C_3H_7, 334. Смесь 11 *г* IV, 30 *мл* $C_6H_5N(CH_3)_2$ и 300 *мл* $POCl_3$ кипятят 4 часа, после стояния (~12 час., ~20°) отгоняют избыток $POCl_3$, остаток выливают на лед, подщелачивают NaOH, извлекают эфиром из щел. р-ра, после подкисления HCl эфиром извлекают 2-метил-6-хлорпурин, т. пл. ~185° (из воды), характеризован УФ-спектром. Аналогично получают 8-R-замещ. 2-метил-6-хлорпурины (приведены R, время кипячения реакционной смеси в часах, т. пл. в °C): CH_3, 24, 212 (из диоксана); C_2H_5, 6, 128 (из диоксана-петр. эф.); *н*-C_3H_7, 24, 159 (из диоксана-лигр.), характеризован УФ-спектром; *изо*-C_3H_7, 6, 127,5 (из диоксана-лигр.), т. кип. 175°/0,1 *мм*. Т-ры плавления определены в приборе Изаэли и не исправлены. Приведен УФ-спектр (кривые) 6-хлорпурина.

С. Завьялов

64507. **Синтезы возможных противораковых средств. XI. $N^{2,6}$-алкилпроизводные 2,6-диаминопурина. Монтгомери, Холум. XII. 9-алкил-6-замещенные пурины. Монтгомери, Темпл** (Synthesis of potential anticancer agents. XI. $N^{2,6}$-alkyl derivatives of 2,6-diaminopurine. **Montgomery John A., Holum Lee B.** XII. 9-alkyl-6-substituted-purines. **Montgomery John A., Temple Carroll, Jr**), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 2, 404—408, 409—411 (англ.)

XI. С целью поисков средств против рака синтезирован ряд производных пурина, замещ. остатками R у $C_{(2)}$ и R′ у $C_{(6)}$ (I), где **а** R = Cl, R′ = $(CH_3)_2N$; **б** R = CH_3NH, R′ = NH_2; **в** R = NH_2, R′ = *н*-C_4H_9NH). Все I получены взаимодействием 2,6-дихлорпурина (II) с алифатич. аминами. Для циклизации 2,6-дихлор-4,5-диаминопиримидина (III) с целью получения II его нагревают со смесью $(CH_3CO)_2O$ (IV) и $HC(OC_2H_5)_3$ (V) или лучше с $CH_3COOCH(OC_2H_5)_2$ (VI). Кипячение II с водн. р-рами аминов дает 2-хлор-6-алкиламинопурины (VII), в которых положение Cl у $C_{(2)}$ и R′ у $C_{(6)}$ подтверждено исследованием их УФ- и ИК-спектров. Из VII и водн. р-ров аминов при 130° образуются 2,6-диалкиламинопурины, тогда как с водн. NH_3 такая р-ция не идет; поэтому 2-амино-6-алкиламинопурины получают в тех же условиях из 2-амино-6-метилтиопурина (VIII) с 2—3 *экв* разб. р-ра амина. Синтезированы следующие I [перечислены R, R′, выход в %, т. пл. в °C (из сп.)]: Cl, CH_3NH, 77,5, > 220 (из лед. CH_3COOH); Cl, *н*-C_4H_9NH, 82, > 300; Cl, $(CH_3)_2N$, 84, 240—280 [из бзл.-$CH_3OCH_2CH_2OH$ (IX)]; NH_2, CH_3NH, 39, > 300° (из воды); NH_2, *н*-C_4H_9NH, 35, 165—166 (из хлф.); NH_2, $(CH_3)_2N$, 71, > 300 (возгонка в вакууме); CH_3NH, NH_2, 76, > 300; *н*-C_4H_9NH, NH_2, 60, 218—218,5 (из бзл.-сп.); $(CH_3)_2N$, NH_2, 44, > 300° (из воды); CH_3NH, CH_3NH, 58, > 300°; *н*-C_4H_9NH, CH_3NH, 33, 254—254,5; $(CH_3)_2N$, CH_3NH, 77, > 300°; CH_3NH, *н*-C_4H_9NH, 65, 152 (из воды); *н*-C_4H_9NH, *н*-C_4H_9NH, 52, 274—275; $(CH_3)_2N$, *н*-C_4H_9NH, 64, 172 (из сп.-CCl_4); CH_3NH, $(CH_3)_2N$, 74, 234° (из воды); *н*-C_4H_9NH, $(CH_3)_2N$, 57, 177—177,5°. Изучены УФ- и ИК-спектры полученных I. Р-р 0,5 *г* III в смеси 7 *г* V с 4,8 *г* IV кипятят 1 час, отгоняют в вакууме и выделяют II, выход 64%, т. пл. 179—180° (из CH_3OH); II получают также с выходом 89% нагреванием 2 часа 500 *мг* III в 10 *мл* VI при 100—120°. Кипятят 1 час р-р 1 *г* II в 36 *мл* 25%-ного водн. р-ра $(CH_3)_2NH$ и получают 0,88 *г* Iа. Р-р 3,5 *г* 2-хлораденина в 140 *мл* 20%-ного водн. р-ра CH_3NH_2 нагревают в бомбе (130°, 16 час.), отгоняют избыток CH_3NH_2 в вакууме, подкисляют остаток CH_3COOH и отделяют 2,53 *г* Iб. Из р-ра 4 *г* VIII в 100 *мл* 40%-ного водн. р-ра *н*-$C_4H_9NH_2$ аналогично получают 1,59 *г* Iв, т. пл. 165—166° (из хлф.).

XII. Синтезированы производные 9-*н*-бутил-(X), 9-циклопентил-(XI) и 9-циклогексил-(XII)-пуринов, замещ. у $C_{(6)}$ различными остатками, по следующей схеме: 5-амино-4,6-дихлорпиримидин (XIII) → 4-хлор-5-амино-6-R-аминопиримидин (XIV, **а** R = *н*-бутил, **б** R = циклопентил, **в** R = циклогексил) → 6-хлор-X, 6-хлор-XI или 6-хлор-XII → X, XI или XII соответственно. Превращение XIII в XIV можно проводить в спирте при 100° или в кипящем *н*-C_4H_9OH. Рядом экспериментов подтверждено преимущество применения VI вместо смеси IV и V для циклизации XIVа—в, как это было найдено в случае превращения III в II (см. выше), тогда как получение 9-замещ. 6-оксипуринов из XIV следует осуществлять действием HCOOH: в этом случае циклизация сопровождается гидролизом Cl у $C_{(6)}$. Реакционная способность Cl зависит от характера алкила у $N_{(9)}$. Синтезированы следующие 6-R-9-*н*-бутилпурины (перечислены R, выход в %, т. пл. в °C): H, 64, ~30, т. кип. 90—91°/0,05 *мм*; Cl, 87, —, т. кип. 142°/0,2 *мм*; NH_2, 88, 138—139 (из бзл.); OH, 51, 259—260 (из воды); SH, 70,5, 311—312 [из CH_3CO-C_4H_9-*изо* (XV)], а также 6-R-9-циклопентилпурины: H, 65, 80—81 (возгонка в вакууме); Cl, 30, 96 (из воды); NH_2, 91, 156 (из бзл.-IX); OH, 51, 230 (из воды); SH, 81, > 300 (из XV), и 6-R-9-циклогексилпурины: H, 85, 95—96 (возгонка в вакууме); Cl, 57, 114 (из IX); NH_2, 62, 200 (из IX); OH, 83,5, 273—275 (из воды); SH, 73, 350 (осаждают CH_3COOH из разб. р-ра NaOH). Исследованы УФ- и ИК-спектры полученных в-в. Р-р 10 *г* XIII и 20 *г* $C_4H_9NH_2$ в 100 *мл* спирта нагревают (стальной автоклав, 125—130°, 6 час.), отгоняют спирт и эфиром выделяют XIVа, выход 74%, т. кип. 128°/0,07—0,09 *мм*, т. пл. 78—79° (из IX); аналогично из 10 *г* XIII и циклопентиламина в 80 *мл* CH_3OH получают XIVб, выход 56,5%, возогнан при 135°/0,01—0,05 *мм*, т. пл. 140—142° (из воды), а из 10 *г* XIV и 30 *г* циклогексиламина в 70 *мл* спирта получают XIVв, выход 71%, т. пл. 138°. Из р-ра 8,1 *г* XIVа в 75 *мл* VI (100°, 1,5 часа) выделяют 7,42 *г* 6-хлор-X. Р-р 1 *г* XIVв в 10 *мл* безводн. HCOOH кипятят 5 час., сгущают, приливают 10 *мл* воды и выделяют при pH 8 (конц. р-р NH_4OH) 0,8 *г* 6-окси-XII. Р-р 3,47 *г* 6-хлор-X в 100 *мл* водн. спирта (1 : 1) гидрируют (2 *г* 5%-ного Pd/C, 2 *г* MgO, 420 *мл* H_2), к фильтрату добавляют 50 *мл* 5%-ного р-ра Na_2CO_3, выпаривают в вакууме и извлекают эфиром X, выход 84,5%. Кипятят 15 мин. р-р 500 *мг* 6-хлор-XI и 170 *мг* $SC(NH_2)_2$ в 15 *мл* *н*-C_3H_7OH, осадок растворяют в 10 *мл* 1 н. NaOH и CH_3COOH осаждают 6-меркапто-XI, выход 400 *мг*. Р-р 1,5 *г* 6-хлор-XII в 50 *мл* спирта, насыщ. NH_3 при 0°, нагревают (105—110°, 15 час.), выпаривают в вакууме, извлекают 50 *мл* C_6H_6 при кипении 700 *мг* 6-амино-XII. Сообщение X см. РЖХим, 1958, 50390.

Е. Головчинская

64508. Реакционноспособные гетероциклические амиды угольной кислоты. III. N,N′-карбонилдибензимидазол и N,N′-карбонилдибензтриазол. Штаб, Зель (Reaktionsfähige heterocyclische Amide der Kohlensäure. III. N,N′-Carbonyl-di-benzimidazol und N,N′-Carbonyl-di-benztriazol. Staab Heinz A., Seel Gisela), Liebigs Ann. Chem., 1958, 612, № 1—3, 187—193 (нем.)

Взаимодействием бензимидазола (I) и бензтриазола (II) (4 моля) с $COCl_2$ синтезированы с колич. выходом N,N′-карбонилдибензимидазол (III) и N,N′-карбонилдибензтриазол (IV), гораздо менее чувствительные к влаге, чем их моноциклич. аналоги, и потому более удобные в качестве карбонилирующих агентов (ср. сообщение II, РЖХим, 1958, 21491). В 50%-ном водн. тетрагидрофуране (V) III и IV медленно гидролизуются ($\sim$20°, 5 час.) соответственно до I, II, и CO_2; в воде гидролиз из-за малой растворимости в ней III и IV почти не идет. III реагирует нормально с анилином (VI) с образованием дифенилмочевины (VII); III с *o*-фенилендиамином дает бензимидазолон-2. Р-ция IV и VI останавливается на стадии анилида N-карбоновой к-ты II (VIII). Анилид N-карбоновой к-ты I (IX) (промежуточная стадия р-ции III с VI) гладко превращает VI в VII, тогда как VIII с VI не реагирует. ИК-спектрами показана причина различия реакционности III и IV. IX диссоциирует в р-ре (в $CHCl_3$) уже при т-ре $\sim$20° на I и фенилизоцианат (X), реагирующий далее с аминами, тогда как для VIII такая диссоциация не имеет места даже при 60°. Причина различного поведения VIII и IX неясна. В р-р 0,04 моля I в 125 *мл* безводн. V пропускают 5 мин. 0,01 моля $COCl_2$, отсасывают хлоргидрат I и фильтрат упаривают в вакууме при 40°, получая III, т. пл. 182—183° (из бзл.). Аналогично синтезирован IV, т. пл. 183—185° (разл.; из бзл.). Р-р 1,75 *г* III и 1,25 *г* VI в V ($\sim$20°, 14 час.) дает VII, выход 60%. Точно также из IV и V получают VIII с выходом 95%, т. пл. 142°. К 2,0 *г* I в 45 *мл* V прибавляют 2,0 *г* X и р-р упаривают в вакууме при 40°, получая IX, т. пл. 150° (из бзл.). Кипятят 10 мин. 2,0 *г* II с 2,0 *г* X в 20 *мл* V и упаривают в вакууме при 30°, получая чистый VIII. 1,0 *г* IX с 0,39 *г* VI в 15 *мл* V (20°, 16 час.) дают VII, выход 75%. А. Точилкин

64509. Простой синтез 6-азаурацила и 6-азатимина. Гут (Jednoduchá synthesa 6-azauracilu a 6-azathyminu. Gut Jiří), Chem. listy, 1957, 51, № 10, 1947—1950 (чешск.)

Описан хороший синтез двух бактериостатически и канцеростатически активных в-в, 6-азаурацила (3,5-диоксо-2,3,4,5-тетрагидро-1,2,4-триазин) (I) и 6-азатимина (6-метил-I) (II). I синтезирован из тиосемикарбазона глиоксиловой к-ты (III) через 3-тио-5-оксо-2,3,4,5-тетрагидро-1,2,4-триазин (IV) и II из тиосемикарбазона пировиноградной к-ты (V) через 6-метил-IV (VI). Смешиванием 494 *мл* водн. р-ра глиоксиловой к-ты (0,1 моля) (полученной электролитич. восстановлением щавелевой к-ты) с горячим насыщ. р-ром 0,1 моля тиосемикарбазида получают III, выход 82%, т. пл. 165° (разл.; из воды). Аналогично синтезирован этиловый эфир III (IIIa), выход 80%, т. пл. 173—174° (из воды). IV, т. пл. 251° (разл.; из воды), синтезируют: а) кипячением 15 мин. 14,7 *г* III в 210 *мл* 1 н. NaOH и подкислением р-ра, выход 85%; б) кипячением 1 час 1,7 *г* IIIa в 20 *мл* 1 н. NaOH и подкислением р-ра, выход 72%; в) возгонкой 3-тио-5-оксо-2,3,4,5-тетрагидро-1,2,4-триазинкарбоновой-6 к-ты при 230—240°/12 *мм*, выход 76%. I, т. пл. 272° (из воды), синтезируют кипячением 3 часа 12,9 *г* IV с 14,1 *г* $ClCH_2COOH$ в 140 *мл* воды, выход 75%, или прямо из III кипячением 15 мин. с 1 н. NaOH, подкислением HCl (к-той) до pH 1 и нагреванием 3 часа с $ClCH_2COOH$, выход 69%. Смешиванием в горячем состоянии насыщ. водн. р-ра 9,1 *г* тиосемикарбазида с 8,8 *г* пировиноградной к-ты и охлаждением получают V, выход 86%, т. пл. 189° (разл.; из воды). Аналогично получен этиловый эфир V, выход 74%, т. пл. 145° (из сп.). VI, т. пл. 218—219° (из воды), получают: а) кипячением р-ра 16,1 *г* V в 210 *мл* 1 н. NaOH 15 мин., выход 82%; б) взаимодействием (20°, 30 мин.) 8,8 *г* $CH_3COCOOH$ и 9,1 *г* тиосемикарбазида в 200 *мл* воды, затем (без выделения V) кипячением 15 мин. с 8 *г* NaOH, выход 60%; в) из 1,9 *г* эфира V кипячением 90 мин. с 20 *мл* 1 н. NaOH, выход 77%. II, т. пл. 203—209° (из воды), получают кипячением 4 часа 14,3 *г* VI с 200 *мл* 10%-ного р-ра $ClCH_2COOH$ и упариванием в вакууме, выход 89%, т. пл. 208—209° (из воды). J. Kučera

64510. Меламин и производные меламина. Банн, Миллер (Melamine and derivatives of melamine. Bann Bernard, Miller Samuel A.), Chem. Revs, 1958, 58, № 1, 131—172 (англ.)

Обзор. Библ. 182 назв.

64511. 2,4-Оксазолидиндионы. Кларк-Льюис (2,4-Oxazolidinediones. Clark-Lewis J. W.), Chem. Revs, 1958, 58, № 1, 63—99 (англ.)

Обзор Библ. 109 назв.

64512. Изучение производных индола. Новые соединения с конденсированными кольцами — 2′3′-индо-3,4-пирон-2. Сакураи, Ито (Sakurai Setsuji, Ito Tamiô), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 11, 1665—1668 (японск.)

Смесь 292 *г* фенилгидразона диэтилового эфира α-кетоглутаровой к-ты, 900 *г* спирта и 260 *г* конц. H_2SO_4 кипятят 5 час., получают этиловый эфир 2-карбэтоксииндолил-3-уксусной к-ты (I), выход 95%, т. кип. 185—192°/0,8 *мм*, т. пл. 86—87° (из сп.). К р-ру 9,7 *г* Na в 150 *мл* безводн. спирта добавляют 61 *г* диэтилового эфира щавелевой к-ты и затем р-р 110 *г* I в 180 *мл* безводн. спирта, на другой день получают 96 *г* этилового эфира 2-карбэтоксииндолил-3-этоксилксалилуксусной к-ты (II), т. пл. 108—109° (из сп.). Аналогично I из 30 *г* II получают 20 *г* 2′,3′-индо-3,4-дикарбэтоксипирона-2 (III), т. пл. 204—205° (из сп.). Строение III подтверждено ИК-спектром. Смесь 30 *г* II, 140 *г* CH_3COOH и 2 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ кипятят с отгонкой 10 час., получают 19 *г* 2′,3′-индо-4-карбоксипирона-2 (IV), т. пл. 340—341° (разл.; из сп.), строение IV подтверждено ИК-спектром. Л. Яновская

64513. Восстановление $LiAlH_4$. XII. О дальнейшем расщеплении С—С-связей при восстаовлении. Дорнов, Фуст, Йордан (Reduktionen mit $LiAlH_4$. XII. Über eine weitere hydrierende Spaltung von C—C-Bindungen. Dornow Alfred, Fust Klaus Jürgen, Jordan Heinz Dietrich), Chem. Ber., 1957, 90, № 10, 2124—2137 (нем.)

Описано восстановление $LiAlH_4$ различных замещ. фуроксанов, сопровождающееся гидрированным расщеплением С—С-связи кольца. Исключение составляет бензфуроксан (I) и аценафтилен-1′,2′,3,4-фуроксан (II). Обсуждены механизмы р-ции расщепления. Аналогичное расщепление происходит у дизамещ. фуразанов. 5 ммолей метил-(3,4-метилендиоксифенил)-фуроксана (III) в 20 *мл* тетрагидрофурана и 150 *мл* эфирного р-ра 15 ммолей $LiAlH_4$ перемешивают 3 часа при нагревании и выделяют в виде хлоргидрата этиламина (IV) и хлоргидрат пиперониламина (выход 85%), который также получают при восстановлении пиперональоксима $LiAlH_4$ с выходом 75%. Аналогично III при восстановлении метил-(4-метоксифенил)-фуроксана выделяют IV и хлоргидрат анизиламина (выход 69%,) который также получают при восстановлении анизальдоксима с выходом 77%. Метил-3,4-диметоксифенил)-фуроксан дает IV и хлоргидрат 3,4- диметокси-

бензиламина, выход 79%. 5 *г* псевдонитрозита метилового эфира эвгенола небольшими порциями растворяют в 100 *мл* абс. спирта при кипении, спирт отгоняют в вакууме, масло растворяют в 200 *мл* разб. р-ра NaOH, выделяют разб. HCl нитрометил-(3,4-диметоксибензил)-кетон, выход 25%, т. пл. 103° (из CH_3OH). Аналогично из 10 *г* сафролпсевдонитрозита получают нитрометил-(3,4-метилендиоксибензил)-кетон, т. пл. 86° (из CH_3OH). Аналогично III при восстановлении метилфенилфуроксана (V) выделяют **IV** и хлоргидрат бензиламина (VI), выход 73%. При восстановлении диметилфуроксана и дифенилфуроксана получают **IV**, выход 43%, и VI, выход 70% соответственно. Р-р 10 *г* циклогександион-(1,2)-диоксима в 50 *мл* 10%-ного NaOH при охлаждении выливают в 350 *мл* ~7%-ного р-ра NaOCl, получают 3,4-циклогексенфуроксан (**VII**), выход 66%, т. пл. 43—45° (из CH_3OH). При восстановлении VII $LiAlH_4$ выделяют следующие производные гексаметилендиамина (перечисляются производные, т. пл. в °C, р-ритель): дихлоргидрат, 248, абс. спирт; дипикрат, выход 23%, 215—217 (разл.), CH_3OH; N,N'-дибензоильное, 158, спирт; оксалат, 159—160, разб. спирт. При восстановлении борнилен-2'3',3,4-фуроксана получают различные производные бисаминометилкамфоцеана (перечисляются производные, т. пл. в °C, р-ритель); дихлоргидрат, не плавится до 330, абс. спирт.-эфир; дипикрат, выход 12%, 238—240 (разл.), спирт; диацетильное, 218—220, спирт; дибензоильное (действием бензоилцианида), 198—200, разб. спирт; оксалат, 215—217, разб. CH_3OH. Аналогично восстанавливают следующие в-ва (перечисляются исходные в-ва, полученные производные, выход в %, т. пл. в °C, р-ритель): (*d*-камфер)-хинондиоксим, дипикрат 2,3-диаминокамфана, 21, 229—231 (разл.), спирт; бензоильное производное, —, —, 274, разб. спирт; фенилфуроксан, дихлоргидрат α-фенилэтилендиамина, —, 305 (разл.), абс. спирт-эфир; **I**, *о*-фенилендиамин, 65, 103, $CHCl_3$. При восстановлении **II** и аценафтенхинондиоксима получают 1,2-*бис*-аминоаценафтен, выход 30%; дибензоильное производное, т. пл. 317—320 (из сп.); диацетильное производное, т. пл. 290—294° (разл.; из сп.), и небольшое кол-во в-ва с т. пл. 345—350° (разл.). Аналогично III восстанавливают следующие замещ. фуразаны (перечисляются заместитель, полученные в-ва, выход в %): диметил, **IV**, 40; дифенил, **VI**, 59; дифенилен, 9,10-диаминофенантрен, 77.. При восстановлении диацетилдиоксима получают дихлоргидрат 2,3-диаминобутана, выход 68%, т. пл. 299—303° (из сп.), а из *син*-бензилдиоксима получают *мезо*-α,α'-дифенилэтилендиамин, выход 75%. Сообщение XI см. РЖХим, 1958, 17824.

Ю. Розанова

64514. **Некоторые 4-замещенные тиоуразолы.** **Брадшер, Браун, Уэбстер** (Some 4-substituted thiourazoles. Bradsher C. K., Brown Frances C., Webster Sidney T.), J. Organ Chem., 1958, 23, № 4, 618—619 (англ.)

Циклизацией 1-замещ. 2-тиодимочевин $RNHCSNHNHCONH_2$ (I) получены 4-замещ. тиоуразолы RNCSNHNHCO (II). Как I, так и II не показывают заметной активности против *A. niger*, *B. subtilis* и *E. coli* (некоторые I даже усиливают рост *A. niger*). К р-ру 11,2 *г* хлоргидрата семикарбазида и 5,4 *г* безводн. Na_2CO_3 в 30 *мл* горячей воды прибавляют р-р 0,1006 моля RNCS в 50 *мл* спирта, кипятят 2—4 мин., охлаждают (0° 1 час) и отфильтровывают I. 8 *г* I растворяют в 30—40 *мл* 2 н. NaOH, нагревают (~100°, 30—50 мин.), подкисляют HCl, осадок встряхивают в 20 *мл* 10%-ного NH_4OH, отделяют невошедший в р-цию I и из фильтрата при подкислении получают II [перечисляются R, для I выход в % и т. пл. в °C (испр. из сп.), для II выход в % и т. пл. в °C в скобках т-ра спекания в °C (испр., из воды)]: CH_3, 97, 210—211, 67, 210—212; C_2H_5, 94, 200,5, 69, 184—184,5 (150—160); C_3H_7, 84, 201—201,5 75, 175—176 (155); C_4H_9, 92, 204, 74, 154,5—155,5 (147—151); C_5H_{11}, 96, 206, 77, 151—151,5 (139—146); C_6H_{13}, 87, 205,5—206, 91, 146,5—147,5 (139); C_7H_{15}, 74, 206, 88, 145,5—146,5 (139); $(CH_3)_2CH$, 95, 194,5—195, 51, 174—175 (155); $C_6H_5CH_2CH_2$, 68, 215—215,5, 93, 171,5—172,5 (162); $C_6H_5CH_2$, 100, 193—194, 83, 216,5—217,5 (195); C_6H_5, 98, 196,5—197,5, 83, 193,5—195,5.

О. Кильдишева

64515. **Исследование 2-α-нафтилимино-3-α-нафтил- и 2-β-нафтилимино-3-β-нафтилтиазолидонов-4.** **Бхаргава, Бхатнагар Сатьянараяна** (Studies on 2-α-naphthylimino-3α-naphthyl and 2-β-naphthylimino-3-β-naphthyl-4-thiazolidones. Bhargava P. N., Bhatnagar U., Miss, Satyanarayana G.), J. Scient. Res. Banaras Hindy Univ., 1956—1957 (1957), 7, № 2, 163—170 (англ.)

Конденсацией *симм*-ди-α-нафтил-(I) и *симм*-ди-β-нафтилтиомочевины (II) с $ClCH_2COOH$ получены 2-α-нафтилимино-3-α-нафтил-(III) и 2-β-нафтилимино-3-β-нафтилтиазолидоны-4 (IV) соответственно, строение которых подтверждено образованием 5-арилиден-(АП) и 5-*n*-толуолазопроизводных (ТП), сульфонов и изучением продуктов щел. и кислотного расщепления. Смесь 3 *г* α-нафтиламина, 2 *г* CS_2 и 1,2 *г* 40%-ного спирт. KOH нагревают (~100°, 3,5 часа), отгоняют избыток CS_2 и спирт и получают I, выход 78,2%, т. пл. 206° (из C_6H_5Cl); при замене KOH на 1,5 *г* K_2CO_3 в 10 *мл* спирта (кипячение 1,5 часа) выход 85,4%. Из 10 *г* β-нафтиламина, 12 *мл* CS_2 12 *мл* абс. спирта и 10 *мл* 40%-ного KOH при кипячении 1,5 часа (или 20 *мл* 20%-ного K_2CO_3, кипячение 3 часа) получают II, выход 77,3% и 98% соответственно, т. пл. 199° (из C_6H_5Cl). Смесь 16 *г* I в 100 *мл* абс. спирта, 72 *г* $ClCH_2COOH$ и 56 *г* безводн. CH_3COONa кипятят 18 час. и получают III, выход 81,4%, т. пл. 197° (из C_6H_5Cl). 3,4 *г* II, 25 *мл* абс. спирта, 1,2 *г* $ClCH_2COOH$ и 2,5 *г* CH_3COONa (кипячение 16 час.) дают IV, выход 94,28%. т. пл. 192° (из C_6H_5Cl); сульфон, т. пл. 108°. III и IV с 1 н. спирт. KOH образует *симм*-ди-α-нафтил- и *симм*-ди-β-нафтилмочевины соответственно. 2 *г* III или 2 *г* IV в 10 *мл* спирта + 5 *мл* конц. HCl кипятят 6 час., выливают в 200 *мл* воды и отфильтровывают 3-α-нафтил- или 3-β-нафтилтиазолидион-2,4, т. пл. 194° (из C_6H_5Cl) и 184° (из ацетона) соответственно. При конденсации III и IV с ароматич. альдегидами получены следующие АП (перечисляются исходный альдегид, для АП III условия р-ции, выход в % и т. пл. в °C, то же для АП IV): бензальдегид (V), 160° 10 час., 72, 155, 150° 9 час., 45,2, 107; *о*-окси-V, 150° 10 час., 52, 188, 160° 10 час., 58,8, 86; *м*-окси-V, 160° 9 час. 80, 120, 155° 9 час., 62,3, 104; *м*-нитро-V, 155° 8 час., 63, 195, 160° 8 час., 63,5, 77; *n*-CH_3O-V, 160° 10 час., 58, 185, 150° 10 час., 65,3, 76; *n*-$(CH_3)_2N$-V, 150° 9 час. 48, 158, 160, 9 час. 46,1, 105; ванилин, 155° 10 час., 73, 186, 155° 10 час., 53,6, 210; фурфурол, 160, 9 час., 64, 180, 155° 10 час., 47,3, 238; коричный, —, —, —, 160° 9 час., 57,5, 95. К р-ру 1 *г* *n*-толуидина в 20 *мл* лед. CH_3COOH и 10 *мл* конц. HCl прибавляют при ~0° 1,5 *г* $NaNO_2$ и затем постепенно р-р 1,5 *г* III или IV в 30 *мл* лед. CH_3COOH выливают на лед и отфильтровывают ТП III, т. пл. 235°, или ТП IV, т. пл. 104° соответственно.

О. Кильдишева

64516. **Синтез производных тиазола. XII. Бензтиазолилроданины.** **Зубаровский В. Ж., Вербовская Т. М.**, Ж. общ. химии, 1957, 27, № 8, 2177—2183

При конденсации $S{=}C(SCH_2COOH)_2$ (I) с 2-метил-6-амино-(II), 2-метил-5-амино- и 2-аминометилбензтиазолом получены N-(2'-метилбензтиазолил-6')-(III), N-(2'-метилбензтиазолил-5')-(IV) и *N*-(бензтиазолил-2'-ме-

тил)-роданин (V) соответственно. Из **III—V** и йодэтилатов 2-(ω-ацетанилиновинил)-бензтиазола (**VI**) и 5 метокси-VI (VII) при нагревании в пиридине получены красители — диметинмероцианины общей ф-лы

(**VIIIa** R = 2 метилбензтиазолил-6, R′ = H; **б** R = 2-метилбензтиазолил-5, R′ = H; **в** R = бензтиазолил-2-метил, R′ = H; **г** R = 2-метилбензтиазолил-6, R′ = OCH_3: **д** R = 2-метилбензтиазолил-5, R′ = OCH_3 **е** R = бензтиазолил-2-метил, R′ = OCH_3). **VIIIa—в** имеют $\lambda_{\text{макс}}$ при 528 *мμ* (в сп.), а **VIIIг—е** при 535 *мμ*. При кипячении (30 мин.) эквимолярных кол-в **III—V** с C_6H_5CHO, фурфуролом и α-тиофенальдегидом в 2-кратном кол-ве пиридина получены за счет CH_2-группы роданинового кольца соответствующие продукты конденсации. Перечисляется: название продукта, выход в %, и т. пл. в °С (из *изо*-$C_5H_{11}OH$): 5-бензилиден-III, 73,3, 218 (из ксилола); 5-фурфурилиден-III, 69,9, 255; 5-тенилиден-III, 58,7, 259 (из ксилола); 5-бензилиден-**IV**, 68,0, 219; 5-фурфурилиден-**IV**, 58,7, 262; 5-тенилиден-**IV**, 63,6, 236; 5-бензилиден-**V**, 76,1, 219; 5-фурфурилиден-V, 86,3, 229; 5-тенилиден-**V**, 74,3, 252 (из толуола). 0,3 моля I в 1,2 *л* воды смешивают при ~ 100° с 0,15 моля Na_2CO_3 в 300 *мл* воды, прибавляют (3 часа) 0,1 моля II в 200 *мл* водн. спирта (1 : 1), нагревают еще 30 мин., оставляют на 12—15 час., осадок растирают с избытком 15%-ного р-ра соды, растворяют в 150 *мл* $CHCl_3$, отфильтровывают *бис*-(2-метилбензтиазолил-6)-тиомочевину (IX), из $CHCl_3$ после упаривания получают III, выход 50—60,7%, т. пл. 202° (из сп.). Аналогично получают IV [выход 62,9%, т. пл. 236° (из *изо*-$C_5H_{11}OH$)] и V, т. пл. 122° (из хлф.). К р-ру 12,3 *г* II в 36 *мл* спирта прибавляют р-р 1,5 *г* NaOH в 36 *мл* воды и 2,4 *мл* CS_2, нагревают (~ 100°, 10 мин.), прибавляют 2,85 *г* CS_2, нагревают еще 15 мин., прибавляют порциями (30 мин.) 30 *мл* 40%-ного р-ра $NaHSO_3$, получают IX, выход 96%, т. пл. 180° (из сп.). VI (или VII) и III—V (1,5 моля) и 4-кратное (к сумме исходных) кол-во сухого пиридина кипятят 1 час и через 15—20 час. отделяют **VIII** [перечисляются в-во, выход в % и т. пл. в °С (из ксилола)]: **а**, 98, 295 (из ксилола); **г**, 96,2, 263 (из лед. CH_3COOH); **б**, 85,6, 284; **д**, 92,5, 283; **в**, 85,6, 266; **е**, 90,5, 297. Сообщение XI см. РЖХим, 1956, 68369. М. Линькова

64517. Новые синтезы хлорпромазина. Толди, Фабрициус (A klórpromazin néhány új szintézise. Toldy Lajos, Fabricius Imre), Magyar Kém. folyóirat 1957, 63, № 10, 286—289 (венг.; рез нем.)

Описаны три способа получения хлорпромазина [хлоргидрат 3-хлор-10-(3-диметиламинопропил)-фентиазина] (I). 30 *г* (3-хлорфентиазинил-10)-пропионовой-3 к-ты восстанавливают $LiAlH_4$ в эфире и выделяют 20 *г* (3-хлорфентиазинил-10)-пропанола (II), т. пл. 124—125° (из бзл.). Из 8 *г* II и CH_3SO_2Cl в пиридине через 2 суток получают 9 *г* мезилового эфира II (IIa), т. пл. 101—102° (из хлф. и бзл.). Из р-ра IIa в ацетоне при прибавлении диметилбензиламина через несколько дней получают метансульфонат [(3-хлорфентиазинил-10)-пропил-3]-диметилбензиламмония (III), т. пл. 118—120° (из бзл.). Уксуснокислый р-р III гидрируют над Pd/C при т-ре ~ 20°, подщелачивают и эфиром выделяют основание I (Ia), т. кип. 210—215°/0,6 *мм*, т. пл. 57—58° (из петр. эф.).; т. пл. I 190—192° (из C_6H_5Cl). Если IIa прибавить к р-ру диметиламина в абс. спирте, то через 15 дней тоже получают Ia. К эфирному р-ру *н*-C_4H_9Li (из 2,2 *г* Li и 15,3 *мл* *н*-C_4H_9Br) при т-ре ~ 5° без доступа воздуха прибавляют 20 *г* 3-хлорфентиазина в 800 *мл* абс. эфира и затем при т-ре ~ 0° р-р 21,75 *г* $(CH_3)_2N(CH_2)_3OSO_2CH_3$ в 100 *мл* абс. эфира и выделяют Ia. С. Розенфельд

64518. Получение и строение некоторых дихлорпроизводных фентиазина. Антонов (Получаване и строене на някои дихлорпроизводни от групата на фентиазина. Антонов Д. С.), Изв. хим. ин-т. Бълг. АН, 1957, 5, 51—73 (болг.; рез. русск., нем.)

Окислением N-этил-(I), N-метил-2-хлор (II) и N-этил-2-хлор-(III)-фентиазинов $NaNO_2$ в CH_3COOH получены S-окиси I, выход 87%, т. пл. 162° (из сп.); II, выход 73%, т. пл. 96° (из разб. сп.), и III, т. пл. 122°, превращенные нагреванием (1,5—2 часа, 100°) с конц. HCl в N-этил-2-хлор-[выход 70%, т. пл. 111° (из сп.)], N-метил-2,7-дихлор-(IV) [выход 74%, т. пл. 127° (из сп.)], и N-этил-2,7-дихлор-(V) [выход 85%, т. пл. 60° (из сп.)]-фентиазины. При нитровании I HNO_3 в CH_3COOH (14—16 час. при 20°, затем 1 час при 50—60°) получается S-окись N-этил-2,7-динитрофентиазина, выход 57,6%, т. пл. 293—294°, окисляющаяся 30%-ной H_2O_2 в сульфон, выход 80%, т. пл. 277° (из ацетона), восстановленный $SnCl_2$ и HCl в двуокись N-этил-2,7-диаминофентиазина, выход 48, т. пл. 231—232°. Полученные аналогично двуокиси N-метил- и N-этил-2,7-диаминофентиазинов превращены по Зандмейеру в двуокиси N-метил-(выход 45%, т. пл. 220°) и N-этил-(выход 48%, т. пл. 201°)-2,7-дихлорфентиазинов, синтезированных также окислением H_2O_2 IV, и V, чем подтверждено их строение. Двуокись 2,7-диаминофентиазина превращена диазометодом в двуокись 2,7-дихлорфентиазина, т. пл. 301°. Д. Витковский

64519. Азо- и меркурированные азопроизводные некоторых 2-аминотиазолов. Махапатра (Azo and mercurated azo derivatives of some 2-aminothiazoles. Mahapatra G. N.), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 12, 901—905 (англ.)

В поисках биологически активных в-в синтезирован ряд 4-арил-2-амино-5-азофенил-*n*-сульфамидотиазолов (I) и соответствующих 4-арил-2-амино-5-азо-(*о*-ацетоксимеркур)-фенил-*n*-сульфамидотиазолов (II). Р-р 1 *г* сульфаниламида (III) в 2 *мл* лед. CH_3COOH (IV) и 100 *мл* воды диазотируют, прибавляют 10 *г* CH_3COONa и затем постепенно 1 *г* 4-(2,5-диметил)-фенил-2-аминотиазола (V) в 2 *мл* **IV** и 78 *мл* воды, перемешивают 1 час, отфильтровывают **I**, арил = 2,5-$(CH_3)_2C_6H_3$, выход 85%, т. пл. 122° (из CH_3OH). Аналогично получены остальные I. К р-ру 17 *г* III в разб. CH_3COOH прибавляют 40 *г* $Hg(OCOCH_3)_2$ в 400 *мл* воды, спустя ~ 12 час. отфильтровывают *м*-$CH_3COOHgC_6H_4SO_2NH_2$ (VI), выход 85%, т. пл. > 350°. К диазотированному VI (из 2 *г* VI) в 8 *мл* IV и 200 *мл* воды прибавляют 1 *г* **V** в 2 *мл* IV и 100 *мл* воды, через 1 час выделяют II, арил = 2,5-$(CH_3)_2C_6H_3$, выход 20%, т. пл. 117°. Так же синтезированы другие II. Антибактериальная активность I по отношению к *St. aureus* и *E. coli* выражена в той же степени, как и у соответствующих 2 аминотиазолов, II активнее, чем I в ~ 2 раза. II обладают заметной фунгицидной активностью, I незначительной. Ниже перечислены арил, выход в %, т. пл. в °С для I и выход в %, т. пл. в °С соответствующих II: C_6H_5, 72, 215, 72, 133; *n*-$CH_3C_6H_4$, 82, 181, 78, 172; *n*-$C_2H_5C_6H_4$, 85, 207, 68, 139; 3,4-$(CH_3)_2C_6H_3$, 75, 217, 75, 171; *n*-$CH_3OC_6H_4$, 68, 183, 91, 191; *n*-$C_2H_5OC_6H_4$, 77, 184, 79, 194; *о*-HOC_6H_4, 65, 203, 83, —; *n*-HOC_6H_4, 68, 115, 87, 178; *n*-ClC_6H_4, 71, 194, 89, 148; *n*-BrC_6H_4, 74, 350, 73, 195; *м*-$NH_2C_6H_4$, 75, 230 (разл.), 72, не плавится до 350: α-$C_{10}H_7$, 79, 103, 85, 118; β-$C_{10}H_7$, 83, 197, 87, 141; 2-тиенил, 73, 277, 71, разл., не плавится до 350; $C_6H_5CH_2CH_2$, 81, 178, 83, 236; *n*-$CH_3OC_6H_4CH_2CH_2$, 87, 185, 87, 173. Ф. Величко

64520. Бороксины. I. Алкильные производные. Перрин, Келлер (Boroxines. I. Alkyl derivatives.

Perrine John C., Keller R. N.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 8, 1823—1827 (англ.)

Изучены хим. свойства ($н$-$C_4H_9BO)_3$ (I). O_2 окисляет I только в присутствии воды; при кипячении I с водой в отсутствие O_2 медленно выделяется бутан, вероятно, через $C_4H_9B(OH)_2$ (II). При действии $AlCl_3$, PCl_5 или BCl_3 I превращается в $C_4H_9BCl_2$ (III); с $SiCl_4$, $TiCl_4$, $SbCl_5$ и $HgCl_2$ I не реагирует. Из (*изо*-$C_4H_9BO)_3$ (Ia) не удается получить *изо*-$C_4H_9BCl_2$. При р-ции I с $(CH_3)_3Al$ (IV) или CH_3MgJ (V) образуется $C_4H_9B(CH_3)_2$ (VI); устойчив при нагревании до 100°, диспропорционируется в присутствии электронодонорных в-в, напр., пиридина, эфира. При действии Cl_2 на I образуются HCl и $н$-бутенилбороксин (VII), который содержит одну, две или три $C_2H_5OC{=}CH$-группы. I устойчив при 600°, но при 750° отщепляет этилен, превращаясь, вероятно, в $(C_2H_5BO)_3$. Нагреванием расплавленного II в высоком вакууме и последующей перегонкой получен I с выходом 97%, т. кип. 259°; $\lg p = -4550/T + 12{,}34$, при p от 1 до 30 *мм*. Прибавляют по каплям 5 *мл* I к 5 *г* $AlCl_3$ при $\sim 20°/< 0{,}05$ *мм*, отгоняются HCl и III. 5 *мл* смеси CH_3AlJ_2 и $(CH_3)_2AlJ$ (из CH_3J и Al-стружек без р-рителя) прибавляют по каплям к 5 *мл* I в эвакуированной колбе; по окончании бурной р-ции нагревают 10 мин. и из дистиллята выделяют VI, т. кип. $\sim 20°/80—90$ *мм*. VI получен также взаимодействием V и I в дибутокситетраэтиленгликоле. При р-ции эфирата IV с I, наряду с VI, образуется, по-видимому, $(C_4H_9)_2BCH_3$. I кипятят в атмосфере хлора до прекращения р-ции, полученный VII разлагается и при перегонке в высоком вакууме; VII кипятят со щел. H_2O_2 и выделяют C_3H_7CHO в виде 2,4-динитрофенилгидразона. При пиролизе I при $750°/\sim 0{,}1$ *мм* отщепляется C_2H_4; при действии $AlCl_3$ на оставшуюся жидкость образуется смесь, содержащая преимущественно $C_2H_5BCl_2$. I кипятят 2 часа с водой; выделяется бутан с выходом ~10%. К 5 *г* $AlCl_3$ прибавляют 3 *мл* Ia при т-ре примерно —195° и перегоняют, получают BCl_3 и изобутан. VI замораживают в избытке пиридина и перегонкой выделяют $(CH_3)_3B \cdot C_5H_5N$; если реакционную смесь не перегоняют, а обрабатывают петр. эфиром, то извлекают $VI \cdot C_5H_5N$. При замораживании 2 *мл* IV с 5 *г* B_2O_3 и последующем нагревании образуется $(CH_3)_3B$ с небольшим выходом.

П. А.

64521. Взаимодействие тетраалкоксисиланов и их производных с некоторыми классами неорганических соединений. Крешков А. П., Мышляева Л. В., Хананашвили Л. М., Тр. моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 24, 333—347

Изучены р-ции $(RO)_4Si$, где $R = CH_3$ (Ia), C_2H_5 (Iб), C_3H_7 (Iв), C_4H_9 (Iг), $CH_3Si(OC_2H_5)_3$, $(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$ (Iд), а также метокси- и этоксиполисилоксанов с LiH и с водн. р-рами алюминатов Na (II) и K (III), станнатов Na (IV) и K (V) и плюмбита Na (VI). При р-ции I с LiH образуются силикаты и органосиликаты, силаны и алкоксисиланы, поли- и алкоксиполисиланы. Продуктами р-ции I с II—VI являются силикаты или соединения смешанного характера. Ia реагирует с р-ром II в течение 1—2 мин. с большим выделением тепла. Iв и Iг слабо реагируют с II и III даже при 65—70°. При взаимодействии Ie и р-ра II (2—3 недели) выделены кристаллы $\{NaO[Si(CH_3)_2OA\}(ONa)O]_2Si(CH_3)_2ONa\}_n \cdot 8H_2O$ (при $Al \cdot Si = 1:1$) и $[NaOSi(CH_3)_2OAl(ONa)OSi(CH_3)_2OAl(ON)_2]_n \cdot 3{,}5H_2O$ (при $Al : Al = 2:1$), которые плавятся в кристаллизационной воде при ~ 70° и переходят в стеклообразное состояние. Из продуктов р-ции Iб с VI (при соотношениях Pb : Si = от 3 : 1 до 1 : 16) выделены кристаллы $-[-Si(OC_2H_5)(ONa)O-]_m[Si(ONa)_2O-]_nPbO-$ (m = 1—5, n = 1—30), клее- и студнеобразные в-ва (при отношении Pb : Si = 1 : 16 и выше). Аналогичные продукты образуются при взаимодействии Iб с IV и V (при соотношениях Sn : Si = от 1 : 3 до 1 : 40). Проведен рентгеноструктурный, кристаллооптич. и термографич. анализ продуктов взаимодействия I с LiH и с II—VI и сняты ИК-спектры полученных соединений. Сделан вывод, что при взаимодействии I с II и III происходит кристаллизация с образованием продуктов типа альбита, каолина, анортоклаза, карнегиита и лейцита. Полученные соединения обладают хорошей адгезией к стеклу, металлу, диспергируются в горячей воде.

Г. Моцарев

64522. Реакция сплавов кремний-алюминий с алкилгалогенидами. Сихара, Иёда (Shiihara Isao, Iyoda Jun), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 11, 1388—1392 (японск.)

При р-ции между CH_3Cl, CH_3Br или C_2H_5Cl и Si-Al (8 : 2, 7 : 3 и 3 : 7) или смесями Si-Al и Si-Cu (5 : 5) или Si-Al и порошка Cu при 140—170° и повышенном давлении в качестве основного продукта р-ции образуются $AlCl_3(AlBr_3)$), HCl(HBr) и смеси кремнийуглеводородов и галоидкремнийуглеводородов; кроме того, в газовой фазе обнаружены H_2, CH_4 и немного углеводородов C_2 (этилен), C_3 и C_4. При р-ции RX с Si-Al, чистым Al или с добавками порошка Cu при 270—380° в качестве основного продукта р-ции образуются алкилалюминийгалогениды и алкилалюминий; кроме того, кремнийуглеводороды и галоидкремнийуглеводороды. Обсуждается механизм р-ции.

Л. Яновская

64523. О сравнительной эффективности сплавов кремния с медью и никелем, применяемых в прямом синтезе винилхлорсиланов. Шостаковский М. Ф., Савицкий Е. М., Кочкин Д. А. Мусатова Л. В., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 12, 1493—1495.

Сплавы Si с Cr, Mn, Mo, Co, W, Mg, Al не пригодны для прямого синтеза винилхлорсиланов. Сплав Si-Ni более активен, чем сплав Si-Cu. Наиболее активным является сплав Si-Ni с содержанием 15—20% Ni. После пропускания 689 *г* $CH_2{=}CHCl$ через 450 *г* сплава Si-Ni (80 : 20) (420—450°, 61 час) получено 176 *г* конденсата, содержащего 23,4% $HSiCl_3$, 28,5% $SiCl_4$, 1,5% $C_2H_5SiHCl_2$, 14,8% $CH_2{=}CHSiCl_3$, 6,1% $C_2H_5SiCl_3$, 3,2% $(CH_2{=}CH)_2SiCl_2$, 1,2% $(C_2H_3)_2SiCl_2$ и 15,6% в-в с т. кип. > 130°.

Г. Моцарев

64524. Синтез β-хлор- и β,β-дихлорвинилалкилдихлорсиланов. Петров А. Д., Миронов В. Ф., Команич Д., Изв. АН ССР, Отд. хим. н., 1957, № 11, 1393—1395

Разработаны условия синтеза $ClCH{=}CHSiCl_3$ (I) (РЖХим, 1957, 30690), получены его алкил- и алкоксипроизводные. Синтезирован ряд $CCl_2{=}CHSiRR'R''$ (II), где R,R′,R″ — атомы Cl, алкильные или алкоксильные группы. Нагреванием 511 *г* $CHCl_2CH_2SiCl_3$ и 1,5 *г* $AlCl_3$ с одновременной отгонкой продуктов р-ции получен I (здесь и далее для описанных в-в приведены выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): 79, 133—134, —, —. К смеси 36 *г* спирта, 61 *г* пиридина и 200 *мл* эфира прибавляют 50 *г* I, через 12 час. после обычной обработки выделен $ClCH{=}CHSi(OC_2H_5)_3$ (III), 56, 76,5—77,5, 1,4200, 1,0212. Аналогично получен $ClCH{=}CHSi(OC_2H_5)_2C_2H_5$, 46, 71,5/5, 1,4305, 0,9936. К C_2H_5MgBr (из 120 *г* C_2H_5Br) добавляют 49 *г* I, нагревают 8 час. при 100°, после обычной обработки выделен $ClCH{=}CHSi(C_2H_5)_3$ (IV), 73, 191,5—192/751, 1,4637, 0,9145. Аналогично получен $ClCH{=}CHSiCl_2C_2H_5$, 32, 162,8/752, 1,4739, 1,2254. При пропускании смеси 412 *г* $CCl_2{=}CHCl$ (V) и 360 *г* CH_3SiHCl_2 через нагретую трубку (560±10°) образуется II ($R = R' = Cl$, $R'' = CH_3$), 27,8, 163,8/752,1, 1,4893, 1,4056; при 600° выход II падает до 16%. Аналогично из 967 *г* V и 967 *г* $C_2H_5SiHCl_2$

(520 ± 10°) получен II ($R = R' = Cl$, $R'' = C_2H_5$), 12, 187,2/740, 1,4930, 1,3485. Подобно III синтезирован $CCl_2{=}CHSi(OC_2H_5)_2C_2H_5$, 68,5, 71,8/3,5, 1,4512, 1,0945. Подобно IV получены: $CCl_2{=}CHSi(CH_3)_3$ 60, 143,3/744, 1,4605, 1,0380; $CCl_2{=}CHSiC_2H_5(CH_3)_2$, 40, 32/3, 1,4680, 1,0331; $CCl_2{=}CHSi(C_2H_5)_2CH_3$, 60,5 60,5/4, 1,4740, 1,0348; II ($R = R' = R'' = C_2H_5$), 56, 64/3,5, 1,4786, 1,0368.
Г. Моцарев

64525. Термическая перегруппировка гексаметилдисилана в триметил-(диметилсилилметил)-силан. Сиина, Кумада (Thermal rearrangement of hexamethyldisilane to trimethyl-(dimethylsilylmethyl)-silane. Shiina Kyo, Kumada Makoto), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 1, 139 (англ.)

$(CH_3)_3SiSi(CH_3)_3$ (I) при 600° перегруппировывается в $(CH_3)_3SiCH_2Si(CH_3)_2H$ (II); при 400° I устойчив. 0,27 моля I пропускают через кварцевую трубку при 600°, получают 2 *г* $(CH_3)_3SiH$ и 33 *г* смеси I и II. Для II т. кип. 120°, $n^{20}D$ 1,4122, d_4^{20} 0,7462. При обработке 30 *г* этой смеси р-ром C_2H_5ONa в спирте (60°) получено 7,2 *г* I и 12 *г* $(CH_3)_3SiCH_2Si(CH_3)_2OC_2H_5$, т. кип. 159°, $n^{20}D$ 1,4183. Обсуждается механизм р-ции.
Г. Моцарев

64526. Цианэтилирование метил- и этилдихлорсиланов. Петров А. Д., Вдовин В. М., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 12, 1490—1491

Описан синтез $RSiCl_2(CH_2CH_2CN)$ (**Iа, б**, где **а** $R = CH_3$, **б** $R = C_2H_5$) конденсацией $RSiCl_2H$ (**IIа, б**) с $CH_2{=}CHCN$ (**III**) в CH_3CN (**IV**) в присутствии C_5H_5N как катализатора. При нагревании 115 *г* **IIа**, 60 *г* **III** и 8 *г* C_5H_5N в 200 *мл* **IV** (166—170°, 13,5 *ат*, 6 час.) после обычной обработки получено 12 *г* **Iа**, т. кип. 111—113°/40 *мм*, $n^{20}D$ 1,4518, d_4^{20} 1,1722. Взаимодействием 8 *г* **Iа** с CH_3MgJ (из 20,2 *г* CH_3J) получено 4,5 *г* $(CH_3)_3SiCH_2CH_2COCH_3$, т. кип. 88—92°/66 *мм*, $n^{20}D$ 1,4240, d_4^{20} 0,8309. Аналогично из 200 *г* **IIб**, 90 *г* **III** и 10 *г* C_5H_5N получено 12,9 *г* **Iб**, т. кип. 122—124°/40 *мм*, $n^{20}D$ 1,4557, d_4^{20} 1,1561. При взаимодействии в аналогичных условиях 100 *г* $HSiCl_3$ и 48 *г* **III** в 200 *мл* **IV** в присутствии 10 *г* C_5H_5N получен $Cl_3SiCH_2CH_2CN$, т. кип. 117—118°/41 *мм*, т. пл. 33—34°; побочно образуется изомерный $Cl_3SiCH(CH_3)CN$, т. кип. 96—98°/41,5 *мм*. При применении Pt на силикагеле образуется высококипящие в-ва — продукты присоединения 2 и 3 молекул **II** по —C=N-связи **III**.
Г. Моцарев

64527. Получение и свойства диметилйодсилана, 1,1',2,2'-тетраметилдисилоксана и -дисилтиана. Эмелеус, Смайт (Preparation and properties of dimethyliodosilane, 1 : 1'; 2 : 2'-tetramethyl-disiloxane and -disilthiane. Emeleus H. J., Smythe L. E.), J. Chem. Soc., 1958, Febr., 609—611 (англ.)

Диметилйодсилан (I), полученный из диметилсилана (II), превращен в $[(CH_3)_2SiH]_2O$ (III) и соответственно в $[(CH_3)_2SiH]_2S$ (IV). Из IV с CuCl, $TiCl_4$, $PdCl_2$ или CH_3J не получено комплексных соединений. При действии $TiCl_4$ и $PdCl_2$ на IV образуется диметилдихлорсилан. Нагреванием (12 час., 110°) смеси II и HJ (2 : 1) с AlJ_3 получен I, т. кип. 92 ± 1°, т. пл. —88 ± 0,5°. Пары I (2—8 *г*) пропускали через трубку с 20 *г* Ag_2CO_3 и порошком стекла; выход III 70%, т. кип. 73 ± 1° (экстраполировано). Аналогично, но с HgS, вместо Ag_2CO_3, синтезирован IV, выход 65—70%, т. кип. 145±1° (экстраполир.), т. пл. —146±1°.
А. Б.

64528. Диспропорционирование триалкилсиланов. Борисов С. Н., Воронков М. Г., Долгов Б. Н., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 11, 1396—1398

Кипячением 28,2 *г* $C_4H_9SiCl_3$, 45,2 *г* $CH_3(C_2H_5)_2SiH$ (I) и 1 *г* $AlCl_3$ 1,5 часа получены $C_4H_9SiH_3$ (8,8 *г*) (здесь и далее для выделенных в-в приведены т. кип. в °С, $n^{20}D$, d_4^{20}), 54,1, 1,3912, 0,6756; смесь $CH_3(C_2H_5)_2SiCl$ и $C_2H_5(CH_3)_2SiCl$ (8,4 *г*), $C_2H_5(CH_3)_2SiH$ (II) (6,4 *г*), 45,7, 1,3783, 0,6681, и $(C_2H_5)_3SiCl$ (III). Образование II является результатом диспропорционирования I под влиянием $AlCl_3$; при этом образуется также $(C_2H_5)_3SiH$ (IV), который при сопряженном гидрировании-галогенировании превращается в III. При кипячении 30,6 *г* I и 1,5 *г* $AlCl_3$ 3 часа получены, кроме II (выход 81,2%), $(C_2H_5)_2SiH_2$ (V) (4 *г*), 55,5, 1,3911, 0,6820, и $(C_2H_5)_4Si$ (VI) (7,7 *г*), 152,6, 1,4263, 0,7729. Образование V и VI объясняется диспропорционированием IV, первоначально возникающего при р-ции I с $AlCl_3$. При перегонке 28,1 *г* IV над 3,2 *г* $AlCl_3$ выделены V, выход 58,2%, и VI, выход 98%. Приведен спектр комб. расс. V.
Г. Моцарев

64529. Расщепление замещенных дисиланов и дисилилметиленов хлористым водородом. Сиина, Кумада (Shiina Kyo, Kumada Makoto), Когё катаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 11, 1395—1398 (японск.)

При действии эквимолярного кол-ва HCl (газ) со скоростью 0,083 моль/час на $(CH_3)_3SiSi(CH_3)_3$ (I) при 350° образуется смесь $(CH_3)_3SiH$ и $(CH_3)_3SiCl$, общий выход 15%, при повышении т-ры выход возрастает и при 600° (избыток HCl) достигает для $(CH_3)_3SiH$ 46%, а для $(CH_3)_3SiCl$ 98%. Аналогично расщепляется $(CH_3)_3SiSi(CH_3)_2Cl$ (II): при 500° образуются $(CH_3)_2SiClH$, (здесь и далее при в-вах указан выход) 36%, и $(CH_3)_3SiCl$, 53%; при 600° образуются $(CH_3)_2SiClH$, 25%, $(CH_3)_3SiCl$, 63% и $(CH_3)_2SiCl_2$, 8%, при применении избытка HCl получены $(CH_3)_2SiCl_2$, 33%, $(CH_3)_3SiCl$, 70%, и $(CH_3)_2SiCl_2$, 33%. Дисилилметилены расщепляются труднее, чем дисиланы. $(CH_3)_3SiCH_2Si(CH_3)_3$ (III) расщепляется избытком HCl при 600° с образованием $(CH_3)_4Si$ и $(CH_3)_3SiCl$, общий выход 20%. $(CH_3)_3SiCH_2Si(CH_3)_2Cl$ (IV) расщепляется лишь при 700° с образованием $(CH_3)_3SiCl$, 41%, $(CH_3)_2SiCl_2$, 11%. $(CH_3)_3SiCH_2SiCl_3$ (V) расщепляется HCl при 600—700° до $(CH_3)_3SiCl$ и CH_3SiCl_3, общий выход 25%. Обсуждается ход процесса расщепления. Трудность расщепления увеличивается в порядке: I ≫ II > IV > > V = III.
Л. Яновская

64530. О каталитическом фенилировании водородсодержащих алкилхлорсиланов бензолом. Мальнова Г. Н., Михеев Е. П., Клебанский А. Л., Голубцов С. А., Филимонова Н. П., Докл. АН СССР, 1957, 117, № 4, 623—625

При р-ции CH_3SiHCl_2 (I) с C_6H_6 (1 : 3) в присутствии 0,1% H_3BO_3 (240°, 2 часа) образуется $CH_3(C_6H_5)SiCl_2$ (II), выход до 40% (от прореагировавшего I), т. кип. 203,1°/749 *мм*, $n^{20}D$ 1,5188, d_4^{20} 1,1778. Увеличение кол-ва H_3BO_3 до 1—2% и повышение т-ры р-ции приводит к образованию наряду с II $C_6H_5SiCl_3$. Побочными продуктами являются $(CH_3)_2SiCl_2$ и CH_3SiCl_3 (1 : 3). При аналогичном взаимодействии C_6H_6 с $C_2H_5SiHCl_2$ (250°) получен $C_2H_5(C_6H_5)SiCl_2$, т. кип. 225,2°, $n^{20}D$ 1,5198, d_4^{20} 1,1554.
Г. Моцарев

64531. Соединения кремния. Часть III. Конкурирующие реакции хлор-, бром- и йодтриэтилсиланов с фенолом. Шоу (Compounds of silicon. Part III. Competitive reactions of chloro-, bromo-, and iodotriethylsilanes with phenol. Shaw R. A.), J. Chem. Soc., 1958, Jan., 521—522 (англ.)

Изучено взаимодействие $(C_2H_5)_3SiX$ (**Iа — в**, где **а** X = Cl, **б** X = Br, **в** X = J) с C_6H_5OH (**II**). В типовом опыте через смесь 2,804 *г* **Iб**, 1,220 *г* **Iв** и 0,440 *г* **II** в 10 *мл* CCl_4 пропускают ток сухого N_2 и выделяющийся HX поглощают водн. р-ром NaOH. По конц-иям ионов X^- найдены соотношения реакционной способности **Iв : Iб** = 15 — 20 : 1; **Iб : Iа** = 3 — 4 : 1; **Iв : Iа** = 45 — — 70 : 1. Часть II см. РЖХим, 1958, 1370.
Г. Моцарев

64532. Синтез некоторых трифенилметил- и трифенилэтилсилоксанов. Чугунов В. С., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 11, 1368—1370

Изучены продукты взаимодействия RONa [здесь и далее $R = (C_6H_5)_3Si$] с алкилхлорсиланами. К р-ру RONa (из 27,6 г ROH) в 400 мл C_6H_6 прибавляют 25 г CH_3SiCl_3 (I) в 100 мл C_6H_6, кипятят 2 часа, после обычной обработки выделяют $ROSiCH_3Cl_2$ (здесь и далее для описанных в-в приведены выход в %, т. кип. в °C, т. пл. в °C, $n^{20}D$, d_4^{20}), 71, 368—372, —, 1,575, 1,2060. Аналогично из 20 г CH_3SiHCl_2 (**II**) и RONa (из 27,6 г ROH) получен $ROSiH(CH_3)Cl$, 64,6, 356—362, —, 1,567, 1,1182. При кипячении смеси RONa (из 10,8 г ROH) в 200 мл C_6H_6 и 12 г II в 50 мл C_6H_6 (3 часа) выделен $(RO)_2SiHCH_3$, 42,5, —, 170—171 (из бзл.), —, —. Аналогично получен $(RO)_2Si(CH_3)_2$, 49,8, —, 155—156 (из бзл.), —, —. При кипячении смеси р-ров RONa (из 11,5 г ROH) в 200 мл C_6H_6 и 7,8 г I в 50 мл C_6H_6 (3 часа) образуются $(RO)_3SiCH_3$, 34,5, —, 224—225 (из бзл.), —, —; $ROSiC_2H_5Cl_2$, 69,5, 370—376, —, 1,572, 1,1618. Аналогично из 25 г $C_2H_5SiHCl_2$ в 100 мл C_6H_6 и RONa в 400 мл C_6H_6 получен $ROSiH(C_2H_5)Cl$, 58,4, 365—370, —, 1,568, 1,1132. Аналогично получен $(RO)_3SiC_2H_5$, 26, —, 219—220 (из бзл.), —, —.

Г. Моцарев

64533. **Изучение методов синтеза кремнийорганических соединений. III. Синтез производных аллилметилсилана и аллилфенилсилана. Момонои, Судзуки. IV. Алкоголиз фенилхлорсилана. Момонои, Ямагути** (Momonoi Mareyoshi, Suzuki Niichirô, Yamaguchi Osamu), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 11, 1600—1602, 1602—1604 (японск.)

III. $CH_2{=}CHCH_2MgX$ реагирует с CH_3SiCl_3 (**I**), $C_6H_5SiCl_3$ (II) или $CH_3Si(OC_2H_5)_3$ (**III**) с образованием соответственно $(CH_3)(CH_2{=}CHCH_2)SiCl_2$ (**IV**), $(C_6H_5)(CH_2{=}CHCH_2)SiCl_2$ (**V**) и $(CH_3)(CH_2{=}CHCH_2)Si(OC_2H_5)_2$ (**VI**). Гидролиз **V** и **VI** приводит к $(C_6H_5)(CH_2{=}CHCH_2)Si(OH)_2$ (**VII**) и $(CH_3)(CH_2{=}CHCH_2)Si(OH)_2$ (**VIII**). Гидролиз **IV** приводит к $[(CH_3)(CH_2{=}CHCH_2)SiO]_n$ (**IX**), где $n = 3$ или 4; строение IX подтверждено ИК-спектром. К 140 г **III** и 24,3 г Mg в 100 мл эфира за 5 час. добавляют 15,7 г $CH_2{=}CHCH_2Cl$ (X) в 150 мл эфира, кипятят 4 часа, выход **VI** 23,5 г, т. кип. 153—155°. Аналогично из 170 г **I** (введение **X** в течение 10 час., кипячение 2 часа) получено 44,5 г IV, т. кип. 117—118°, из 528 г **II** (введение $CH_2{=}CHCH_2Br$ в течение 15 час., кипячение 3 часа) получено 93 г V, т. кип. 114—116°/19 мм. 20 г **IV** в 50 мл эфира вводят в охлажд. р-р 13 г $NaHCO_3$ в 50 мл воды, выделен IX ($n = 3$), т. кип. 60—62°/2 мм, $n^{25}D$ 1,4399, d_4^{25} 0,9608, и IX ($n = 4$), т. кип. 90—93°/2 мм, $n^{25}D$ 1,4431, d_4^{25} 0,9774. 4 г **VI**, 5 г спирта и 20 г воды кипятят 20 мин., извлекают эфиром 2 г **VIII**, т. пл. 64—64,5° (из эф. или петр. эф.); **VII**, т. пл. 62° (из эф. или петр. эф.).

IV. Изучен алкоголиз **II** и $(C_6H_5)_2SiCl_2$ (**XI**) до $C_6H_5Si(OC_2H_5)_3$ (**XII**) и $(C_6H_5)_2Si(OC_2H_5)_2$ (**XIII**). Наилучший выход (94,4%) **XII** получен при добавлении по каплям 54,2 г абс. спирта к 83 г **II** при 100°, после отгонки избытка спирта при 20—25°/20—45 мм выделен XII, т. кип. 118—120°. При р-ции между II и спиртом при 20° с последующим нагреванием до 150° получен XII, выход 90,3%. Аналогично при р-ции между XI и спиртом при 100° выход **XIII** 95,6%, т. кип. 115—116/8 мм. При р-ции при 20° выход **XIII** 90%; в остатке после отгонки **XIII** тетрафенилдиэтоксисилоксан (XIV), т. пл. 69,5—70,5° (из петр. эф.). XIV гидролизуется при обработке 8%-ной HCl в толуоле или амиловом спирте с образованием $(C_6H_5)_2(OH)SiOSi(C_6H_5)_2OH$, т. пл. 109—110,5° (из бнз.). При р-ции XIV с $(CH_3)_3SiCl$ образуется $(CH_3)_3SiOSi(C_6H_5)_2OSi(C_6H_5)_2OSi(CH_3)_3$, т. пл. 47,5—48,5°. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 46835.

Л. Яновская

64534. **Замещенные фенилсиланы. II. Бромирование толилтриметилсиланов. Северсон, Роскап, Линдберг, Энгберг** (Substituted phenylsilanes. II. The bromination of the tolytrimethylsilanes. Severson Roland G., Rosscup Robert J., Lindberg Duane R., Engberg Roger D.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 24, 6540—6542 (англ.)

Описано получение *п*-(**I**), *м*-(**II**) и *о*-$(CH_3)_3SiC_6H_4CH_2Br$ (**III**) и *п*-(**IV**), *м*-(**V**) и *о*-$(CH_3)_3SiC_6H_4CHBr_2$ (**VI**) бромированием *п*-(**VII**), *м*-(**VIII**) и *о*-$(CH_3)_3SiC_6H_4CH_3$ (**IX**) действием N-бромсукцинимида (**X**). Смесь 0,1 моля **VII**, 0,095 моля **X**, 60 мл CCl_4 и 0,1 г $(C_6H_5COOO)_2$ (**XI**) кипятят 2 часа и после обычной обработки выделяют **I** (здесь и далее для полученных в-в приведены выход в %, т. кип. в °C/мм, т. пл. в °C или $n^{20}D$, d_4^{20}), 66, 125/10,2, —, 1,5400, 1,2067. Аналогично из 0,15 моля **VIII**, 0,15 моля X, 0,02 г **XI** в 100 мл CCl_4 получен **II**, 59, 128—129/13, 1,5379, 1,2037; из **IX** получен **III**, 65, 130/15 (121,5/10,2), 1,5483, 1,2329. При кипячении смеси 0,3 моля **VII**, 0,6 моля **X** и 0,2 г **XI** в 200 мл CCl_4 (36 час., через 12 и 24 часа добавляют по 0,2 г **XI** (после обычной обработки выделен **IV**, 70,5, 123—124/1,9, 47,5—48. Аналогично из 0,16 моля **VIII**, 0,33 моля **X** и 0,1 г **XI** получен **V**, 52,1, 105/2,4, 1,5665, 1,5106; из 0,3 моля **IX**, 0,6 моля X, 0,2 г **XI** в 165 мл CCl_4 получен **VI**, 46,4, 111/2,4, 1,5730, 1,5054. Гидролиз **IV—VI** ведет соответственно к *п*-(**XII**). *м*-(**XIII**) и *о*-$(CH_3)_3SiC_6H_4CHO$ (**XIV**). При кипячении 0,14 моля **IV** с 400 мл воды в присутствии 40 г $CaCO_3$ (16 час.) в атмосфере N_2 после обычной обработки получен **XII**, 69, 118/15, 1,5245, 0,9862; *п*-нитрофенилгидразон (НФГ), т. пл. 190—191,5° (из сп.). Аналогично получен **XIII**, 59,3, 114/14, 1,5218, 1,0017; НФГ, т. пл. 147—148° (из сп.). **XIV**, 68,5, 110/15, 1,5290, 1,0052; НФГ, т. пл. 192—193,5° (из сп.). На воздухе **XII—XIV** быстро окисляются соответственно в *п*- (т. пл. 117—118°), *м*- (т. пл. 110—111°) и *о*-$(CH_3)_3SiC_6H_4COOH$, т. пл. 98—99,5°. К р-ру C_2H_5ONa (из 0,1 моля Na и 100 мл спирта) добавляют 0,13 моля $CH_3CH(NO_2)CH_3$, 0,1 моля **I**, через 15 час. (N_2) после обычной обработки выделен **XII**, выход 87%. При действии на **I—III** безводн. CH_3COONa (**XV**) в лед. CH_3COOH (**XVI**) образуются соответственно *п*-(**XVII**), *м*-(**XVIII**) и *о*-$(CH_3)_3SiC_6H_4CH_2OOCCH_3$ (**XIX**). Смесь 0,143 моля **I**, 0,274 моля **XV** и 0,625 моля **XVI** кипятят 13 час. и после разбавления водой выделяют **XVII**, 87,8, 145/15,5, 1,4960, 0,9837; **XVIII**, 74,6, 139/15,5, 1,4955, 0,9832; **XIX**, 81,8, 139,5/15,5, 1,5045, 1,0025. При омылении XVII—**XIX** образуются соответственно *п*-(**XX**), *м*-(**XXI**) и *о*-$(CH_3)_3SiC_6H_4CH_2OH$ (**XXII**). Р-р 0,06 моля **XVII** в 40 мл горячего CH_3OH смешивают с 28 г 15%-ного NaOH, нагревают 10 мин. и выливают в 350 мл смеси льда и воды; выделен **XX**, 78, 139/16, 1,5140, 0,9605; **XXI**, 71, 137/16, 1,5150, 0,9648; **XXII**, 88, 134/16, 1,5265, 0,9887. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 26250.

Г. Моцарев

64535. **Реакции метилдисилоксанов и 1,1-диметилдисилтиана с галоидными соединениями бора и галоидоводородами. Эмелеус, Оныщук** (The reaction of methyldisiloxanes and 1 : 1-dimethyldisilthiane with boron and hydrogen halides. Emeleus H. J., Onyszchuk M.), J. Chem. Soc., 1958, Febr., 604—609 (англ.)

При взаимодействии $(CH_3SiH_2)_2O$ (**I**), $[(CH_3)_2SiH]_2O$ (**II**), гексаметилдисилоксана (**III**) и $(CH_3SiH_2)_2S$ (**IV**) с BF_3, BCl_3 и HJ не образуется устойчивых аддуктов. Р-ция протекает по схеме: $(R_3Si)_2O + BX_3 \rightarrow R_3SiOBX_2$ (А), которое легко разлагается далее: $3R_3SiOBX_2 \rightarrow 3R_3SiX + BX_3 + B_2O_3$ (Б). Приведены теоретич. соображения, касающиеся рассматриваемых р-ций. **Из 0,4 г I и 0,167 г BF_3 (16 час., —78°) при перегонке при —96° получено 0,274 г CH_3SiH_2F (V), т. кип. —44 ± ±0,5°, т. пл. —125°±0,5°, т. е. на 12% больше, чем следует по А. При дальнейшей перегонке при 20° получено всего 0,449 г V, т. е. 93% из расчета по А + Б.**

В другом опыте из 0,429 *г* **I** и 0,182 *г* BF_3 (12 час., —78°), после отгонки при —98° 0,394 *г* **V**, выделено при 20° 0,116 *г* нестойкого в-ва, вероятно, $CH_3SiH_2OBX_2$ (**VI**) (X = F). При взаимодействии 0,208 *г* **I** и 1,675 *г* BCl_3 (12 час., —78°) получен неочищ. **VI** (X = Cl) и CH_3SiH_2Cl. Выход **VI** (X = Cl) 91% (по схемам А + Б) из 0,206 *г* I и 0,277 *г* BCl_3. Из смеси 0,266 *г* **II** и 0,343 *г* BF_3 (12 час., —78°) получен диметилфторсилан, выход 64% по схемам А + Б, т. кип. —9 ± 0,5°, т. пл. —115 ± 0,5°, и очень немного в-ва, вероятно, $(CH_3)_2SiHOBX_2$ (**VII**) (X = F). Из 0,17 *г* **II** и 0,148 *г* BCl_3 (20 час., —78°) выделено 0,0563 *г* диметилхлорсилана (**VIII**), т. кип. 34,7 ± 0,5°, т. пл. —111 ± 1°, и 0,0146 *г* неочищ. **VII** (X = Cl.). При 20° из **II** и BCl_3 выход **VIII** 63% по схеме А. От смеси 0,237 *г* **III** и 0,298 *г* BF_3 через 12 час. при —78° отогнано триметилфторсилана (**IX**) на 11% больше, чем следует по А, далее при 20° отогнан **IX**, выход 77% по схеме Б, и 1,0146 *г* неочищ. $(CH_3)_3SiOBX_2$ (**X**) (X = F). Из 0,455 *г* **III** и 0,987 *г* BCl_3 (16 час., 20°) получено 0,372 *г* триметилхлорсилана и 0,371 **X** (X = Cl), т. е. 77% по схеме А. При —78° и при 20° р-ция между **IV** и BF_3 не идет, при нагревании (2 часа, 100°) образуется сложная неразделимая смесь. Аналогичный результат получен из **IV** и BCl_3 (16 час., 100°). При взаимодействии 0,294 *г* **IV** и 0,509 *г* HJ (16 час., 20°) выделено 0,719 *г* метилйодсилана; с CH_3J при 100° **IV** не реагировал. А. Берлин

64536. Получение соединений с силтианоуглеродными звеньями. Наметкин Н. С., Топчиев А. В., Поваров Л. С., Докл. АН СССР, 1957, **117**, № 2, 245—248

Описано получение $R_3SiCH_2SiR_2SH$ (**Iа, б**, где здесь и далее **а** R = CH_3, **б** R = C_2H_5) и $[R_3SiCH_2Si(R)_2]_2S$ (**IIа, б**). К эфирному р-ру 0,17 моля C_5H_5N, насыщ. H_2S (30 мин.), прибавляют эфирный р-р 0,17 моля $(CH_3)_3SiCH_2Si(CH_3)_2Br$, кипятят 5 час., пропуская H_2S, и после обычной обработки выделяют **Iа** (здесь и далее для полученных в-в приведены выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. заст. в °С, $n^{20}D$, d^{20}): 36,4, 58—60/14, —, 1,4604, 0,8632, и **IIа**, 41,9, 117—118/3,5, —98, 1,4777, 0,8774. При аналогичном взаимодействии 0,25 моля $(C_2H_5)_3SiCH_2Si(C_2H_5)_2Br$ (**III**) с H_2S в толуоле в присутствии 0,25 моля C_5H_5N (кипячение 12 час.) получен **Iб**, 80,3, 113—114/3,5, —, 1,4852, 0,8989. При кипячении (16 час.) 0,07 моля **Iб**, 0,07 моля C_5H_5N и 0,07 моля **III** в толуоле из продуктов р-ции выделен **IIб**, 32,4, 202—204/3, —85, 1,4980, 0,9108. Г. Моцарев

64537. Новые данные в области оловоорганических соединений. Керк, Лёйтен, Нольтес (Neue Ergebnisse der Organozinn-Forschung. Kerk G. J. M. van der, Luijten J. G. A., Noltes J. G.), Angew. Chem., 1958, 70, № 10, 298—306 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор методов синтеза и применения оловоорганич. соединений. Нагреванием эквимолярных кол-в $(C_6H_5)_3SnH$ (**I**) и в-в типа $CH_2=CHCN$ при 80—100° от нескольких минут до нескольких часов получены с приблизительно колич. выходом следующие $(C_6H_5)_3SnCH_2CH_2R$ (указаны R и т. пл. в °С): CN (**II**), 93—94; CH_2CN, 80—81; $COOCH_3$, 47; $CONH_2$, 123—124; CH_2OH, 105; $OCOCH_3$, 46; CH_2OCOCH_3, 65—66; $CH(OC_2H_5)_2$, 35,5—37,5; $(CH_2)_5CH_3$, 54—55; C_6H_5, 127; OC_6H_5, 83. Аналогично из **I** и 4-винилпиридина получен $(C_6H_5)_3SnC_5H_4N$, т. пл. 112—113°. Действием нуклеофильных реагентов осуществлены следующие типичные р-ции: из $(C_3H_7)_3SnCH_2CH_2CN$ и $LiAlH_4$ получен $(C_3H_7)_3SnCH_2CH_2CH_2NH_2$, т. кип. 143—144°/12 *мм*, из **II** и C_6H_5MgBr с дальнейшей обработкой водой образуется $(C_6H_5)_3SnCH_2CH_2COC_6H_5$, т. пл. 79—80°, из $(C_4H_9)_3SnCH_2CH_2COOCH_3$ (**III**) и $LiAlH_4$ получен $(C_4H_9)_3SnCH_2CH_2CH_2OH$, т. кип. 117—119°/12 *мм*, из **III** и 2 молей CH_3MgJ получен $(C_4H_9)_3SnCH_2CH_2C(CH_3)_2OH$, т. кип. 133—138°/0,7 *мм*. Присоединением **I** к $C_6H_5C{\equiv}CH$ синтезированы: $(C_6H_5)_3SnCH=CHC_6H_5$, т. пл. 119—120°, и $(C_6H_5)_3SnCH_2CH(C_6H_5)Sn(C_6H_5)_3$, т. пл. 139—140°. Библ. 50 назв. Я. Комиссаров

64538. Взаимодействие диалкоксититаноксидов с тетраалкоксисиланами. Несмеянов А. Н., Ногина О. В., Докл. АН СССР, 1957, **117**, № 2, 249—251

Определение мол. веса $(н\text{-}C_3H_7O)_2TiO$ (**I**) и $(изо\text{-}C_4H_9O)_2TiO$ (**II**) изопиестич. методом в C_6H_6 в конц-ии 0,1% и криоскопич. методом в диоксане и C_6H_6 в конц-ии 0,7% показывает, что **I—II** мономерны. Кипячением эквимолекулярных кол-в **I** с $(н\text{-}C_3H_7O)_4Si$ (**III**) и **II** с $(изо\text{-}C_4H_9O)_4Si$ в гексане получены соответственно $(н\text{-}C_3H_7O)_3TiOSi(OC_3H_7\text{-}н)_3$, выход 29%, т. кип. 66—69°/10^{-5} *мм* и 125—126°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4647, и $(изо\text{-}C_4H_9O)_3TiOSi(OC_4H_9\text{-}изо)_3$, т. кип. 75—78°/$10^{-5}$ *мм*, $n^{20}D$ 1,4610. При соотношении **I** : **III** = 2 : 1 получен $(C_3H_7O)_3TiOSi(OC_3H_7)_2[OTi(OC_3H_7)_3]$, выход 36%, т. кип. 78—81°/10^{-5} *мм*, $n^{20}D$ 1,4910. Из 2 молей $(C_2H_5O)_2TiO$ и 1 моля $(C_2H_5O)_4Ti$ получен $(C_2H_5O)_3TiOTi(OC_2H_5)_2$-$[OTi(OC_2H_5)_3]$, а из эквимолярных кол-в $(C_3H_7O)_2TiO$ и $(C_3H_7O)_4Ti$ получен $(C_3H_7O)_3TiOTi(OC_3H_7)_3$. С. Иоффе

64539. Синтез фенолятов титана. Йосино, Кидзима, Оти, Сампэй, Саи (Yoshino Takeshi, Kijima Ichiro, Ochi Miyoshi, Sanpei Akio, Sai Shoki), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, **60**, № 9, 1124—1125 (японск.)

Получен ряд $Ti(OAr)_4$ (**I**) при помощи обменных р-ций $Ti(OR)_4 + 4ArOH \rightarrow$ **I** + 4ROH и $Ti(OR)_4 + 4ArOCOCH_3$ (**II**) → **I**. К $TiCl_4$ добавляют по каплям *н*-бутанол, пропускают избыток NH_3, из фильтрата выделен $Ti(OC_4H_9)_4$ (**III**), т. кип. 179°/8 *мм*. По описанному способу (Chattaway F. D., J. Chem. Soc., 1931, 2495) получены **II** (даны Ar, т. кип. в °С/*мм* или т. пл. в °С): C_6H_5 (**IIа**), 193; *о*-толил, 80—10; *п*-толил, 86/10; *о*-ClC_6H_4, 89/8; *п*-ClC_6H_4, 93,8; *о*-$O_2NC_6H_4$, 41; *п*-$O_2NC_6H_4$, 82—83. Смесь 30,1 *г* фенола, 27,2 *г* **III** и 50 *мл* толуола кипятят 30 мин., выделен **I** (Ar = C_6H_5) (**Iа**), т. кип. 230—231°/0,08 *мм*, т. пл. 152,5—153,5° (из *н*-гексана-толуола), 8,2 *г* **III**, 13,6 *г* **IIа** нагревают 1 час при 170—180°, кристаллизацией из смеси толуола-*н*-гексана (1 : 1) выделен **Iа**, выход 94,2%. Так же получены следующие **I** (даны Ar, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С): *о*-толил, 86,48, 235/0,08, 103—105,6; *п*-толил, 83,89, 240—255/0,07—0,08, 47,9—51,4; *о*-ClC_6H_4, 75, 27, —, 145,5—147,4; *п*-ClC_6H_4, 60,93, 180—185/0,1—0,2, 84,1—86,3, *о*-$O_2NC_6H_4$, 86,67, —, 154,4—157,8; *п*-$O_2NC_6H_4$, 90,67, —, 200,2—202,8 (разл.). Л. Яновская

64540. Нонаалкоголяты циркония и щелочных металлов, $MZr_2(OR)_9$. Бартли, Уордло (The alkali-metal zirconium enneaalkoxides, $MZr_2(OR)_9$. Bartley W. G., Wardlaw W.), J. Chem. Soc., 1958, Jan., 422—430 (англ.)

Получены устойчивые двойные алкоголяты $MZr_2(OR)_9$ (**I**), где M = Li (**Iа**), Na (**Iб**), K (**Iв**), Tl, $Ca_{1/2}$ и $(C_2H_5)_4N$ (**Iг**), действием MOR на $Zr(OR)_4$ (**II**), где R = C_2H_5, C_3H_7, *изо*-C_3H_7, C_4H_9 и *втор*-C_4H_9. Легкость гидролиза **I** убывает в ряду R: $CH_3 > C_2H_5 >$ *изо*-C_3H_7. В отличие от ассоциированных **II** большинство **I** в C_6H_6 и спирте мономерно, за исключением **Iа** (R = C_2H_5, C_3H_7 и C_4H_9) и **Iг** (R = *изо*-C_3H_7) (**III**), для которых степень ассоциации в C_6H_6 соответственно равна: 2,1, 1,7, 1,6 и 1,5, для **III** в спирте степень диссоциации равна 0,65. Приводятся для **Iа** R, т. кип. в °С/5 *мм*: C_3H_7, 249; *изо*-C_3H_7 (**IV**), 219; C_4H_9, 278; *втор*-C_4H_9, 238. То же для **Iб**: C_3H_7, 222; C_4H_9, 269; для **Iв** (R = C_4H_9), 292; то же для **II**: *изо*-C_3H-, 202; *трет*-C_4H_9, 89. На основании этих данных, данных о мол. теплоте испарения, энтропии испарения и хорошей растворимости **I** в неполярных р-рителях сделан вывод, что

M в I связан ковалентной связью. Из 32 г $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ в 400 *мл* *изо*-C_3H_7OH (V), 80 *мл* C_6H_6 и 40 *мл* конц. HCl после азеотропич. дегидратации и обработки избытком NH_3 получено 10 *г* $Zr_2(OC_3H_7\text{-}изо)_8 \cdot 2изо\text{-}C_3H_7OH$ (VI), т. кип. 200°/0,5 *мм*. Нагреванием 4,8 *г* II (R = CH_3) с р-ром CH_3ONa (из 0,255 *г* Na и 50 *мл* CH_3OH) получен **Iб** (R = CH_3), возгоняется при 200°/0,02 *мм*. Кипячением 30 мин. р-ра C_2H_5OLi (из 0,144 *г* Li в 65 *мл* спирта) и 11 *г* **II** (R = C_2H_5) (**VII**) получено 7 *г* **Ia** (R = C_2H_5), т. кип. 260°/0,2 *мм*. Из 22,6 *г* VII и 80,5 *мл* спирт. р-ра 0,517 н. NaOH получено 18,3 *г* **Iб** (R = C_2H_5), т. кип. 230°/0,1 *мм*, т. пл. 165—305°. Кипячением 12 час. 30 *г* **VII** и 1,11 *г* Ca в 150 *мл* спирта получено 30 *г* $CaZr_4(OC_2H_5)_{18}$ (из бзл.), перегоняется при 280° в вакууме. **Ia** (R = C_3H_7) получен из II (R = C_3H_7) и $LiOC_3H_7$, либо действием C_3H_7OH на IV. Так же получены **Ia, Iб** и **Iв** (R = C_4H_9). IV получен кипячением **VI** с Li и **V** в виде **IV·V**, т. пл. 206°, который при нагревании (200°/10 *мм*) превращается в **IV**. Из **VI, V** и Na или K получены Iб и Iв (R = *изо*-C_3H_7). Из **VI** и *изо*-C_3H_7OTl (получен обменной р-цией C_2H_5OTl и V) получен $TlZr_2(OC_3H_7\text{-}изо)_9$, т. возг. 220°/0,5 *мм*. Из 100 *г* $(C_2H_5)_4NJ$ и 72 *г* $PbCl_2$ в 3 *л* воды получен $(C_2H_5)_4N^+Cl^-$, к которому прибавляют 65,6 *мл* **V** и 200 *мл* 0,09 н. р-ра *изо*-C_3H_7ONa, к фильтрату добавляют 9,3 *г* **VI** в 20 *мл* C_6H_6, после испарения р-рителя получен **Iг** (R = *изо*-C_3H_7OH). Из **IV·V** и *втор*-C_4H_9OH получен **Ia** (R = *втор*-C_4H_9). Из **IV·V** и *трет*-C_4H_9OH или *трет*-$C_5H_{11}OH$ не образуются **Ia**, а выделены $LiZr_2(OC_3H_7\text{-}изо)_4(OC_4H_9\text{-}трет)_5$ и $LiZr_2(OC_3H_7\text{-}изо)_4(OC_5H_{11}\text{-}трет)_5$. Из **Ia** (R = C_2H_5) и *трет*-C_4H_9OH получен $LiZr_2(OC_2H_5)_4(OC_4H_9\text{-}трет)_5$, т. кип. 168—173°/0,3—0,5 *мм*. К 100 *г* $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ в 0,5 *л* спирта и 580 *мл* C_6H_6 после азеотропич. дегидратации добавлен р-р C_2H_5ONa (из 7 *г* Na в 300 *мл* спирта), получено 44 *г* нелетучего $Na_2Zr_3O(OC_2H_5)_{12}$. Из 10 *г* **II** (R = C_3H_7) в 200 *мл* C_3H_7OH и 40 *мл* 1 н. р-ра C_3H_7ONa получено 4 *г* $Na_2Zr_3O(OC_3H_7)_{12}$. 14 *г* $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ после дегидратации растворяют в **V** и полученный р-р добавляют к р-ру *изо*-C_3H_7ONa (из 2,3 *г* Na и 200 *г* **V**), после кипячения 10 мин. получен $Na_2[CoCl_2(OC_3H_7\text{-}изо)_2]$. С. Иоффе

64541. **Деалкилирование изомерных трибутенилфосфитов хлористым водородом. Пудовик А. Н.,** Ж. общ. химии, 1957, 27, № 10, 2755—2760

Для подтверждения выводов об образовании $(RO)_3P$ (I) при р-ции ROH и PCl_3 и последующем деалкилировании (ДА) I действием HCl (газа) (Пудовик А. Н., Докл. АН СССР, 1952, 84, 519; см. критические замечания РЖХим, 1955, 28795) изучено ДА **I** [**a** R = $CH_3CH{=}CHCH_2$, **б** R = $CH_2{=}CHCH(CH_3)$, **в** R = C_3H_5, **г** R = C_4H_9]. При р-ции PCl_3 и $CH_3CH = CHCH_2OH$ (**II**) получена смесь, содержащая 85% 1-хлорбутена-2 (**III**) и 15% 2-хлорбутена-3 (**IV**), с $CH_2{=}CHCH(CH_3)OH$ смесь **III** (56%) и **IV** (44%). В р-ции PCl_3 с C_3H_5OH выход $(C_3H_5O)_2P(O)H$ 42%, с C_4H_9OH выход $(C_4H_9O)_2P(O)H$ 84%. При действии HCl (газа) на **Ia** образуется смесь **III** (86%) и **IV** (14%), выход H_3PO_3 95,2%, из **Iб** получена смесь бутенилхлоридов (выход ~ 83%), состоящая из 50—53% **III** и 47—50% **IV**, выход H_3PO_3 89,3%. При действии HCl (газа) в эфире на Iг, Iв, Ia и Iб (3 суток) ДА подвергается 0,96, 1,7, 2,3 и 2,2 эфирных групп. Различие в составе бутенилхлоридов, образующихся при ДА **I**, объясняется смешанным ионно-молекулярным механизмом р-ции на всех стадиях ДА. Обсуждается возможность образования продуктов присоединения HCl к $(RO)_2POH$ или ДА $(RO)_2P(O)H$ (**V**). Приведены схемы ДА **V** по S_N1- и S_N2-механизмам. **Ia** получен добавлением 41,3 *г* PCl_3 к р-ру 64,8 *г* **II** и 109 *г* $C_6H_5N(CH_3)_2$ в 250 *мл* эфира, выход 45,5 *г*, т. кип. 98—99°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4680, d_4^{20} 0,9757. При пропускании HCl (газа) через 30 *г* **Iг** при т-ре от —10 до —15° получено 10,7 *г* C_4H_9Cl и 18,9 *г* $(C_4H_9O)_2P(O)H$. Аналогично из 10 *г* **Iв** получено 4,9 *г* C_3H_5Cl и 3,6 *г* $(C_3H_5O)_2P(O)H$. В. Гиляров

64542. **О цианзамещенных эфирах кислот фосфора. Сообщение 2. Полные цианзамещенные эфиры фосфористой и фосфорной кислот. Сообщение 3. Взаимодействие цианзамещенных спиртов с треххлористым фосфором. Сообщение 4. Цианзамещенные смешанные эфиры фосфористой кислоты. Сообщение 5. К вопросу омыления хлорангидридов диалкилфосфористых кислот. Кузнецов Е. В., Валетдинов Р. К. Сообщение 6. Ди-α-цианалкилфосфористые кислоты. Камай Г. Х., Кузнецов Е. В., Валетдинов Р. К.,** Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та, 1957, вып. 23, 161—166, 167—173, 174—186, 187—189, 190—196

2. Вторичные и третичные α-цианзамещ. спирты реагируют с PCl_3 в эфире (C_5H_5N, 5°, затем кипячение 15 мин.) с образованием $(CNCRR'O)_3P$ (**I**), переходящих при действии сухого O_2 (76°, 6—16 час.) в соответствующие фосфаты (**II**). Не удалось получить **I** из $CNCH_2OH$ (**III**) и $CNCH_2CH_2OH$ (**IV**). **I** образуют комплексы с CuCl, наиболее трудно — **I** *изо*-строения. В перегруппировку Арбузова **I** не вступают. Синтезированы следующие **I** (перечисляются R, R', выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20} для **I** и соответствующих **II**): CH_3, H, 78,7, 152—154/2, 1,4470, 1,1188, 94, 170—172/0,4, 1,4352, 1,1844; CH_3, CH_3, 79,5, 153—154/4, 1,4462, 1,0749, 90, 145—148/0,6, 1,4295 (35°), 1,1153 (35°), т. пл. 33°; C_2H_5, H, 82,5 162—164/2, 1,4515, 1,0810, 80,5, 163—165/0,5, 1,4420, 1,1230; *изо*-C_3H_7, H, 79,3, 163—164/2, 1,4545, 1,0475, 90, 144—145/0,1, 1,4445, 1,0786; C_3H_7, H, 76,1, 168—169/2, 1,4530, 1,0433, 91, 155—158/0,15, 1,4430, 1,0797; $(CH_3)_2CHCH_2$, H, 79,9, 182—185/2, 1,455, 1,0138, 81,1 169—171/0,2, 1,4455, 1,0469; R + R' = C_5H_{10}, 51,6, т. пл. 75°.

3. При постепенном прибавлении PCl_3 к эквимолярному кол-ву CNCRR'OH (**V**) (50° и затем 15 мин. при 65°) образуется смесь $CNCRR'OPCl_2$ (**VI**), $(CNCRR'O)_2PCl$ (**VII**) и **I**. Выделены следующие **VI** и **VII** (приведены R и R' исходного **V**, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20} соответствующих **VI** и **VIII**): CH_3, H, 67—68/11, 1,4805, 1,3359, 140—142/10, 1,4575, 1,1844; CH_3, CH_3, 78—80/11, 1,4773, 1,2760, 139—140/11, 1,4557, 1,1417, C_2H_5, H, 78—79/8, 1,4800, 1,2868, 152—154/11, 1,4612, 1,1470; C_3H_7, H, 92—94/10, 1,4765, 1,2295, 138—140/3, 1,4630, 1,1176; *изо*-C_3H_7, H, 83—84/8, 1,4780, 1,2410, 124—128/3, 1,4620, 1,1089; $(CH_3)_2CHCH_2$, H, 95—96/10, 1,4770, 1,2020, 138—140/1, 1,4623, 1,0808; R + R' = C_5H_{10}, 124—126/10, 1,5118, 1,2818, 203—207/10, 1,5050, 1,1810. Из **IV** получен $ClCH_2CH_2CN$, т. кип. 66—67°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4373, d_4^{20} 1,1506, и $CNCH_2CH_2OPCl_2$, т. кип. 110—112°/9 *мм*, $n^{20}D$ 1,4971, d_4^{20} 1,3919. Из продуктов р-ции **III** и PCl_3 индивидуальных в-в не выделено.

4. Аналогично **I** из **VI** синтезированы следующие $ROP(OR')_2$ (**VIII**) (перечисляются R, R', выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): CH_3CHCN, CH_2CH_2Cl, 64,5, 166—168/10, 1,4735, 1,2773; $CNCH_2CH_2$, C_2H_5, —, 119—120/10, 1,4352, 1,0579; $CNCH_2CH_2$, C_4H_9, —, 150, 153/8, 1,4425, 1,0002; C_4H_9, CH_2CH_2CN, —, 190—192/8, 1,4475 1,0837; $CNCH_2CH_2$, $CH_2CH{=}CH_3$, —, 140—145/8,5, 1,4636, 1,0691; $CH_2{=}CHCH_2$, CH_2CH_2CN, —, 165—170/8,5, 1,4580, 1,0989; $(CH_3)_2CCN$, CH_3, 57, 78—80/11, 1,4240, 1,0489; CH_3, $(CH_3)_2CCN$, 50, 139—141/9, 1,4382, 1,0653; $(CH_3)_2CCN$, C_2H_5, 49, 89—91/10, 1,4190, 1,0108; C_2H_5, $(CH_3)_2CCN$, 29,6, 136—139/8, 1,4330, 1,0471; $(CH_3)_2CCN$, *изо*-C_3H_7, 60, 99—101/11, 1,4221, 0,9731; *изо*-C_3H_7, $(CH_3)_2CON$, 55, 142—143/12, 1,4360, 1,0261; $(CH_3)_2CCN$, C_3H_7, 50, 103—104/10, 1,4290, 0,9845; C_3H_7, $(CH_3)_2CCN$, 36,5, 147—149/10, 1,4371, 1,0342; $(CH_3)_2CCN$, *изо*-C_4H_9, 29,4, 115—117/11, 1,4241, 0,9412; *изо*-C_4H_9, $(CH_3)_2CCN$, 36,8, 143—144/7, 1,4380,

1,0190; $(CH_3)_2CCN$, C_4H_9, 73, 134—135/14, 1,4328, 0,9629; *втор*-C_4H_9, $(CH_3)_2CCN$, 76, 155—156/11, 1,4371, 1,0150; $(CH_3)_2CCN$, *изо*-C_5H_{11}, 66, 145—147/11, 1,4320, 0,9378; *изо*-C_5H_{11}, $(CH_3)_2CCN$, 87, 154—155/9, 1,4405, 1,0021; $(CH_3)_2CCN$, $CH_2=CHCH_2$, 72, 114—116/9, 1,4425, 1,0230; $CH_2=CHCH_2$, $(CH_3)_2CCN$, 36, 153—156/10, 1,4450, 1,0546; $(CH_3)_2CCN$, C_6H_5, 90, 172—174/3, 1,5341, 1,1448; C_6H_5, $(CH_3)_2CCN$, 71, 186—187/11, 1,4852, 1,1035; $(CH_3)_2CCN$, C_6H_{11}, 58, 160—162/3, 1,4735, 1,0488; C_6H_{11}, $(CH_3)_2CCN$, 74, 165—166/7, 1,4588, 1,0556; $(CH_3)_2CCN$, CH_2CH_2Cl, 62,1, 160—163/11, 1,4685, 1,2350; $ClCH_2CH_2$, $(CH_3)_2CCN$, 90, 165—167/10, 1,4525, 1,1380; $(CH_3)_2CCN$, $R'_2=—CH_2CH_2—$, 21,3, 103—105/10, 1,4515, 1,1642; $(CH_3)_2CHCH_2$, $(CH_3)_2CHCHCN$, 30,2, 167—170/10, 1,4452, 1,0039; α-цианциклогексил, *изо*-C_4H_9, 36,5, 160—162/9, 1,4580, 1,0034; *изо*-C_4H_9, α-цианциклогексил, 41,7, 183—186/1, 1,4805, 1,0701; C_4H_9, α-цианциклогексил, 67, 160—162/0,4, 1,4815, 1,0735. Тем же путем получен $(CH_3)_2C(CN)OP(Cl)OCH_2CH_2Cl$, т. кип. 135—137°/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,4835, d_4^{20} 1,3215. Из **III** получить **VIII** не удалось. **VIII** не присоединяют S, однако с CuCl дают сиропообразные комплексы. **VIII** с β-хлорэтильными радикалами не изомеризуются при нагревании. Окислением **VIII** O_2 (76°, 9 час.) синтезированы следующие $ROPO(OR')_2$ (приведены R, R', выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): CH_3CHCN, CH_2CH_2Cl, 47,2, 105—107/0,3, 1,4572, 1,3147; $(CH_3)_2CCN$, C_4H_9, 87,1, 144—145/4, 1,4265, 1,0152; C_4H_9, $(CH_3)_2CCN$, 83,5, 164—165/4, 1,4330, 1,0761; *изо*-C_4H_9, $(CH_3)_2CCN$, 73, 165—169/14, 1,4300, 1,0690; *изо*-C_5H_{11}, $(CH_3)_2CCN$, 75, 175—180/12, 1,4323, 1,0549; $(CH_3)_2CCN$, CH_2CH_2Cl, 95, 138—140/0,2, 1,4555, 1,2713; $ClCH_2CH_2$, $(CH_3)_2CCN$, 95, 142—144/0,2, 1,4459, 1,2017; *изо*-C_4H_9, α-цианциклогексил, 60,8, 165—167/0,15, 1,4733, 1,1142; C_4H_9, α-цианциклогексил, 55,7, 173—175/0,15, 1,4752, 1,1206; C_6H_5, $(CH_3)_2CCN$, 81, —, —, —, т. пл. 35°; C_6H_{11}, $(CH_3)_2CCN$, —, —, —, —, т. пл. 34°. У **VIII** с первичными и вторичными R при этом происходит перераспределение радикалов с образованием смеси фосфатов.

5. Омылением $(RO)_2PCl$ водой в присутствии C_5H_5N (эфир, 5°, затем кипячение 15 мин.) синтезированы следующие $(RO)_2POH$ (**IX**) (приведены R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): C_4H_9, 70, 119—121/14, 1,4251, 0,9908; C_6H_5, 73,5, 145—148/0,15, 1,5599, 1,2159; $(ClCH_2)_2CH$, 61,5, 145—147/0,4, 1,5010, 1,4855.

6. Аналогично **IX** синтезирован ряд $(CNCRR'O)_2POH$ (**X**) (перечисляются R, R', выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): CH_3, CH_3 (**XI**), 62,1, 118—120/0,15, 1,4420, 1,1128; CH_3, H, 33,3, 112—115/0,15, 1,4400, 1,1605; C_3H_7, H, 55, 134—135/0,15, 1,4486, 1,0846; *изо*-C_3H_7, H, 64,5, 123—124/0,15, 1,4460, 1,0903. **X** дают комплексы с CuCl и реагируют с $C_6H_5N_3$ (**XII**). К 1,43 *г* **XI** в эфире прибавляют 0,7 *г* **XII**, через 18 дней отфильтровывают $[(CH_3)_2C(CN)O]_2P(OH)=NC_6H_5$, т. пл. 87°. Во влажном воздухе **XI** превращается в $(CH_3)_2C(CN)OP(OH)_2 \cdot H_2O$ (**XIII**), т. пл. 112°. Получена светочувствительная Ag-соль **XIII**. К 10,3 *г* **XI** и 3,7 *г* C_5H_5N в 150 *мл* абс. эфира прибавляют при 0° 12 *г* $[(CH_3)_2C(CN)O]_2PCl$, перегонкой фильтрата выделен тетра-α-цианизопропилпирофосфит, выход 9,3%, т. кип. 165—171°/0,2 *мм*, т. пл. 28°, $n^{20}D$ 1,4555, d_4^{20} 1,1370. Нагреванием $[CNC(CH_3)_2O]_3P$ в вакууме (165°, 7,5 часа) получен **XI** с выходом 78,5%. Сообщение 1 см. РЖХим, 1958, 61030. Ф. Величко

64543. Фосфорорганические производные серы и селена. V. Воздействие родана на диалкилфосфиты и тиофосфиты. Диалкилизотиоцианфосфаты и изотиоцнантиофосфаты. М и х а л ь с к и й, В е ч е р к о в с к и й (Fosforoorganiczne pochodne siarki i selenu. V. Działanie wolnego rodanu na fosforyny i tiofosforyny dwualkilowe. Izotiocyjanoforany i izotiocyjanotionofosforany dwualkilowe. M i c h a l s k i J a n, W i e c z o r k o w s k i J a n), Roczn. chem., 1957, **31**, № 2, 585—600 (польск.; рез. англ.)

При действии родана (**I**) на $(RO)_2POH$ (**II**) или $(RO)_2PSH$ (**III**) выделяется HSCN и с выходом 70—80% образуются $(RO)_2P(Z)NCS$ (**IV**), где Z = O (**IVa**) или S (**IVб**). В-ва **IVa, б** получены также действием KCNS на $(RO)_2P(O)Cl$ или $(RO)_2P(S)Cl$. При гидролизе **IVa** выделяется HSCN и образуется $(RO)_2P(O)OH$; при р-ции **IVa** с диметиламином образуется $(RO)_2P(O)N(CH_3)_2$ (**V**) и $(CH_3)_2NH \cdot HSCN$ (**VI**). При р-ции **IVa** с первичными аминами образуются производные тиомочевины $(RO)_2J(O)NHC(S)NHR'$ —**VII**). **IVб** гидролизуются более трудно. При р-ции **IVб** с аминами образуются $(RO)_2P(S)NHC(S)NHR'$ (**VIII**). К р-ру 27,6 *г* **II** ($R=C_2H_5$) в 100 *мл* C_6H_6 прибавляют по каплям при 50° р-р 0,25 моля **I** в C_6H_6, перемешивают 1 час. через 24 часа выделяют **IVa** ($R=C_2H_5$) (здесь и далее при описании в-в перечисляются выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): 80, 64—65/0,6, 1,4791, 1.1870. Аналогично получен **IVa** ($R=C_3H_7$), 74, 72—73/0,2, 1,4751, 1,1213; **IVa** (R = *изо*-C_3H_7), 77, 63—64/0,2, 1,4690, 1,1076; **IVa** ($R = C_4H_9$), 88, 86—87/0,12, 1,4718, 1,0757. К р-ру 0,4 моля **I** в 500 *мл* C_6H_6 прибавляют по каплям при 0° р-р 46,2 *г* **III** ($R=C_2H_5$) в 100 *мл* C_6H_6, через 50 час. центрифугируют и отгоняют р-ритель, получен **IVб** ($R = C_2H_5$), 73, 73—74/0,6, 1,5220, 1,1906; аналогично синтезирован **IVб** ($R=C_4H_9$), 72, 109/0,7, 1,5088, 1,0981. К р-ру 9,7 *г* KCNS в 150 *мл* ацетонитрила прибавляют 17,3 *г* $(C_2H_5O)_2P(O)Cl$ (**IX**), из фильтрата получают **IVa** ($R=C_2H_5$), выход 56%; при р-ции в ацетоне выход 66%. По этому же методу выход **IVa** ($R=C_4H_9$) 57%, **IVб** ($R=C_2H_5$) 60, **IVб** ($R=C_4H_9$) 62%. Из 32,5 *г* $(C_3H_7O)_2P(S)Cl$ и р-ра 14,6 *г* KCNS в 200 *мл* ацетонитрила получен **IVб** ($R=C_3H_7$), 68, 99—102/1,8, 1,5120, 1,1275. К р-ру 14,7 *г* **IVa** ($R=C_2H_5$) в 50 *мл* C_6H_6 прибавляют по каплям р-р 7 *г* диметиламина в 150 *мл* C_6H_6, через 24 часа отделяют 4,5 *г* **VI**, т. пл. 112°, из фильтрата получен **V** ($R = C_2H_5$), 67, 98/21, 1,4191, —. К р-ру 17,2 *г* **IX** в 50 *мл* C_6H_6 прибавляют по каплям 10 *г* диметиламина в 200 *мл* C_6H_6 при 10—12°, выход **V** ($R=C_2H_5$) 78%. К р-ру 3,9 *г* **IVa** ($R=C_2H_5$) в 40 *мл* лигроина прибавляют 2,15 *г* бензиламина в 10 *мл* лигроина. Остаток после отгонки лигроина растворяют в C_6H_6 и промывают 15 *мл* 4%-ной HCl, 5%-ным р-ром $NaHCO_3$ и водой, выход **VII** ($R=C_2H_5$, $R'=C_6H_5CH_2$) 81%, т. пл. 89° (из циклогексана). Аналогично получен **VII** ($R=C_2H_5$, R' = циклогексил), выход 75%, т. пл. 85° (из циклогексана). К р-ру 4,47 *г* **IVa** (R = *изо*-C_3H_7) в 30 *мл* лигроина прибавляют р-р 2 *г* циклогексиламина в 10 *мл* лигроина, выход **VII** (R = *изо*-C_3H_7, R' = циклогексил) 92%, т. пл. 106° (из циклогексана). К р-ру 2,11 *г* **IVб** ($R=C_2H_5$) в 40 *мл* лигроина прибавляют 1 *г* бензиламина в 5 *мл* лигроина, выход **VIII** ($R=C_2H_5$, $R'= C_6H_5CH_2$) 88%, т. пл. 78° (из лигр. или гексана). К р-ру 3,16 *г* **IVб** ($R=C_2H_5$) в 20 *мл* *н*-гексана прибавляют 1,5 *г* циклогексиламина в 10 *мл* *н*-гексана, выход **VIII** ($R=C_2H_5$, R'=циклогексил) 86%, т. пл. 55° (из лигр.). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 73718.
J. Wolf

64544. Оптически активные эфиры тиофосфорной кислоты. Х и л ь г е т а г, Л е м а н (Optisch aktive Thiophosphorsäureester. H i l g e t a g G., L e h m a n n G e r h a r d), Angew. Chem., 1957, **69**, № 15, 506—507 (нем.)

Описано получение оптически активных *n*-$NO_2C_6H_4OP(O)(OCH_3)SR$ (**I**). Из *n*-$NO_2C_6H_4OP(S)(OCH_3)_2$ и $AgNO_3$ получена рацемич. соль *n*-$NO_2C_6H_4OP(S)(OCH_3)OAg$ (**II**), т. пл. 127°, реагирующая с йодметилатом стрихнина с образованием двух диастереоизомеров метострихнинтионфосфата (**IIIa, б**), разделенных кристаллизацией из CH_3OH: **IIIa**, т. пл. 210—211° (разл.; из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ $-12,4 \pm 0,4°$ (*c* 1,3; CH_3CN); **IIIб**, т. пл. 211—213° (разл.; из ацетона), $[\alpha]^{20}D$ $+9,7 \pm 1,2°$ (*c* 0,4; CH_3CN). Действием на **III** 2 н. $HClO_4$ выделены ме-

устойчивые свободные к-ты, из которых получены соли $[n\text{-}NO_2C_6H_4OP(S)(OCH_3)O]_2Pb$ (**IVa, б**). ИК-спектры II, IIa и IVa подтверждают их тионное строение. **IVa**, т. пл. 126—127° (разл.), $[\alpha]^{22}D$ $-17{,}4\pm4{,}3°$ (*c* 0,1; вода); IVб, т. пл. 122—128° (разл.). $[\alpha]^{22}D$ $+18{,}9\pm4{,}5°$ (*c* 0,1; вода). Из IVa, б и RJ получены с очень хорошими выходами следующие I (перечисляются R, $n^{22}D$ и $[\alpha]^{22}D$ в CH_3OH в-ва из **IVa**, $n^{22}D$ и $[\alpha]^{22}D$ в CH_3OH в-ва из **IVб**, $n^{22}D$ рацемата из **II**): CH_3, 1,5639, $-30{,}2\pm0{,}9$ (*c* 0,5), 1,5628, $+35{,}1\pm1{,}5$ (*c* 0,4), 1,5639; C_2H_5, 1,5576, $-10{,}4\pm0{,}8$ (*c* 0,6), 1,5553, $+13{,}0\pm0{,}8$ (*c* 0,6), 1,5583; C_3H_7, 1,5501, $-9{,}1\pm1{,}4$ (*c* 0,4), 1,5504 $+13{,}6\pm1{,}5$ (*c* 0,3), 1,5481. Существуют указания на равновесие между тионной и тиольной формами. Я. Комиссаров

64545. **Некоторые этилиденглицериновые эфиры фосфорной, фосфористой и тиофосфорной кислот. Арбузов Б. А., Ярмухаметова Д. Х.,** Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 3, 292—302

Реакцией циклич. 1,2- и 1,3-этилиденглицеринов (**I, II**) с $(RO)_2PCl$ (**III**) (здесь и далее $R=C_2H_5$), $R^1{}_2PCl$ [здесь и везде $R^1=(CH_3)_2N$], $ROPCl_2$, R^1PCl_2, $(RO)_2POCl$ (**IV**), $(RO)_2PSCl$, $ROPSCl_2$ и R^1PSCl_2 получены $R^2OP(OR)_2$ (**V**) (везде $R_2 = \overline{CH_2CHOCH(CH_3)OCH_2}$), $R^3OP(OR)_2$ (**VI**) (везде $R^3 = \overline{CH_2OCH(CH_3)OCH_2CH}$), $(R^2O)_2PX$ (**VII**), $(R^3O)_2PX$ (**VIII**), R^2OPX_2 (**IX**), $R^3OP(OX)_2$ (**X**), $R^2OP(S)X_2$ (**XI**), $R^3OP(S)X_2$ (**XII**), $(R^2O)_2P(S)X$ (**XIII**) и $(R^3O)_2P(S)X$ (**XIV**). **V—VIII** получены в присутствии $(C_2H_5)_3N$, **IX—XIV** с Na. Перечисляются полученные в-ва, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}: **V**, 70, 79/0,5, 1,4390, 1,0764; **VI**, 63,8, 97/2, 1,4490, 1,1017; $R^2OPR^1{}_2$, 67,8, 78—79/2, 1,4650, 1,0435; $R^3OPR^1{}_2$, 68, 85/2, 1,4708, 1,0522; **VII** ($X = OC_2H_5$), 60,8, 125/0,5, 1,4550, 1,1533; **VIII** ($X = OC_2H_5$), 42, 137—139/1, 1,4688, 1,916; **VII** [$X = N(CH_3)_2$], 68, 132/1, 1,4644, 1,1340; **VIII** [$X = N(CH_3)_2$], 53, 145/1, —, —, т. пл. 52—53°; **IX** ($X = OC_2H_5$), 53,1, 119/4, 1,4318, 1,1603; **X** ($X = OC_2H_5$), 44,5, 113/1, 1,4380, 1,1757; **IX** [$X = N(CH_3)_2$], 63,5, 113/1, 1,4550, 1,1241; **X** [$X = N(CH_3)_2$], 55, 104—105/2, 1,4600, 1,1366; **XI** ($X = OC_2H_5$), 55,5, 111/0,5, 1,4641, 1,1583; **XII** ($X = OC_2H_5$), 50, 119/2,5, 1,4731, 1,1781; **XI** [$X = N(CH_3)_2$], 50, 118—118,5/0,2, 1,4907, 1,1317; **XII** [$X = N(CH_3)_2$], 62,5, 120/1, 1,4980, 1,1446; **XIII** ($X = OC_2H_5$), 50, 138/0.5, 1,4740, 1,2133; **XIV** ($X = OC_2H_5$) —, 155—157/0,5, 1,4820, —, густая жидкость; **XIII** [$X = N(CH_3)_2$], 30, 153/0,5, 1,4848, 1,1997, **XI** и **XII** ($X = OC_2H_5$) получены также присоединением S к **V** и **VI** (выходы 79,4 и 65%). Из **V** перегруппировкой Арбузова получены $R^4P(O)(OC_2H_5)OR^2$ (перечисляются R^4, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): C_2H_5, 66, 163—164/2, 1,4400, 1, 1315; $COCH_3$, 50, 131/2, 1,4470, 1,1962; CH_2CN, 50, 156/0,5, 1,4536, 1,2114; $COOC_2H_5$, 51, 132,5—133/1, 1,4440, 1,1993; CH_2COOCH_3, 68, 136—137/0,5, 1,4506, 1,2248; $CH_2CH_2COOCH_3$, 30, 150—151/3, 1,4510, 1,2012. **IX** и **X** обладают слабой инсектицидной активностью, **XI** почти не токсичен для амбарного долгоносика. К 11,8 *г* **I**, 10,1 *г* $(C_2H_5)_3N$ в 200 *мл* эфира при охлаждении и перемешивании добавляют 15,6 *г* **III**, перемешивают 4—5 час. ($\sim$ 20°). К 4 *г* Na в 100 *мл* сухого бензина добавляют 11,8 *г* **I**, нагревают 1 час при 85° и после удаления избытка Na (1,7 *г*) добавляют 17,2 *г* **IV** (нагревание 3 часа). В. Гиляров

64546. **Диалкиловые эфиры пироэтилфосфиновой кислоты $C_2H_5(RO)P(O)—O—P(O)(RO)C_2H_5$. Михальский, Скковронская** (Dialkyl ethylpyrophosphonates $C_2H_5(RO)P(O)—O—P(O)(OR)C_2H_5$. **Michalski Jan, Skowrońska Aleksandra**), Roczn. chem., 1957, 31, № 1, 301—303 (польск.; рез. англ.)

Описано получение $C_2H_2(RO)P(O)OP(O)(OR)C_2H_5$, в котором $R = C_2H_5$ (**I**), *изо*-C_3H_7 (**II**), C_4H_9 (**III**), путем гидролиза соответственных $C_2H_5P(O)(OR)Cl$ (**IV**) в присутствии пиридина (**V**) (ср. РЖХим, 1958, 8038). К 0,2 моля **IV** ($R=C_2H_5$) прибавляют по каплям при перемешивании 0,106 моля воды и 0,206 моля **V** при 0—2°, через 20 час. ($\sim$20°) осадок промывают C_6H_6 и выделяют **I**, выход 28%, т. кип. 120—122°/0,6 *мм*, $n^{25}D$ 1,4350, d_4^{25} 1,1378. **II** и **III** получены аналогично: **II**, выход 82%, т. кип. 107—108°/0,2 *мм*, $n^{25}D$ 1,4302, d_4^{25} 1,0983; **III**, выход 80%, т. кип. 134—135°/0,3 *мм*, $n^{25}D$ 1,4388, d_4^{25} 1,0381. **I—III** легко гидролизуются до 0,05 моля $C_2H_5P(O)(OR)OH$ (**VI**). 0,125 моля воды нагревают 16 час. при 60°, избыток воды отгоняют в вакууме, выход **VI** ($R=C_2H_5$) 78%. т. кип. 138—139°/2 *мм*, $n^{25}D$ 1,4286. М. Ковальский

64547. **О циaнзамещенных диалкилфосфитах. Камай Гильм, Кузнецов Е. В., Валетдинов Р. К.,** Докл. АН СССР, 1957, **116**, № 6, 965—968

Получен ряд $[RR'(CN)CO]_2POH$ (**I**). При р-ции эквимолярных кол-в циангидринов с PCl_3 образуется смесь $[RR'(CN)CO]PCl_2$ (**II**), $[RR'(CN)CO]_2PCl$ (**III**) и $[RR'(CN)CO]_3P$ (**IV**). **I** не образуется при этом даже при повышенной т-ре. Перечисляются при $R=CH_3$, $R'=H$ в-ва, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}: **II**, 67—68/11, 1,4805, 1,3359; **III**, 140—142/10, 1,4575, 1,1844; **IV**, 152—154/2, 1,4470, 1,1188. При $R=R'=CH_3$: **II**, 78—80/11, 1,4773, 1,2760; **III**, 139—140/11, 1,4557, 1,1417; **IV**, 153—154/4, 1,4462, 1,0749; при $R=H$, $R'=C_2H_5$: **II**, 78—79/8, 1,4800, 1,2886; **III**, 152—155/11, 1,4612, 1,1470; **IV**, 162—164/2, 1,4515, 1,0810. При $R=H$, $R'=$*изо*-C_3H_7: **II**, 83—84/8, 1,4780, 1,2410; **III**, 127—128/3, 1,4620, 1,1089; **IV**, 163—164/2, 1,4545, 1,0475. При $R=H$, $R'=$*н*-C_3H_7: **II**, 92—94/10, 1,4765, 1.2295; **III**, 138—140/3, 1,4630, 1,1176; **IV**, 168—169/2, 1,4530, 1,0433. При $R=H$, $R'=(CH_3)_2CHCH_2$: **II**, 95—96/10, 1,4770, 1,2020; **III**, 138—140/1, 1,4623, 1,0808; **IV**, 182—185/2, 1,4550, 1,0138. Перечисляются т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20} для $R''OPCl_2$ (здесь и далее $R'' = \overline{CH_2(CH_2)_4C}(CN)$), 124—125/10, 1,5118, 1,2818; для $(R''O)_2PCl$: 203—207/10, 1,5050, 1,1810; $(R''O)_3P$, т. пл. 75°. Омылением **III** эквимолярным кол-вом воды в присутствии C_5H_5N получены следующие **I** (перечисляются R,R', т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): H, CH_3 (**Ia**), 112—115/0,2, 1,4400, 1,1605; CH_3, CH_3, 118—120/0,2, 1,4420, 1,1128; H, *изо*-C_3H_7, 123—124/0.2, 1,4460, 1,0903; H, *н*-C_3H_7, 134—135/0,1, 1,4486, 1,0846; H, $(CH_3)_2CHCH_2$, 133—135/0.1, 1,4505, 1,0529. Для $(ClCH_2CH_2O)[(CH_3)_2C(CN)O]POH$, т. кип. 115—117°/0,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4622, d_4^{20} 1,2964. **I** обладает свойствами соединений 3-валентного P. Из 1,43 *г* **Ia** и 0,7 *г* фенилазида в эфирном р-ре получен с выделением N_2 $[(CH_3)_2C(CN)O]_2P(O)NHC_6H_5$, т. пл. 87°. Сделан вывод, что равновесие в **I**, по-видимому, смещено в сторону формы с P(3+). **I** (R=H) перегруппировываются в смесь $R(CN)CHOPO(OH)_2$ и **IV**. В. Гиляров

64548. **N-Тиазолил- и N-пиридилпроизводные карбамид-N′-фосфорной кислоты. Кирсанов А. В., Левченко Е. С.,** Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 9, 2585—2590

Изучены продукты присоединения Cl_2PONCO (**I**) и $(RO)_2PONCO$ (**II** $R=CH_3$, **III** $R=C_6H_5$) к аминам гетероциклич. ряда, а также хим. свойства синтезированных соединений. Так получены $RNHCONHPOCl_2$ (**IVa-в**) (здесь и далее **а** R=2-бензтиазолил, **б** R=2-тиазолил, **в** R=2-пиридил). Гидролизом **IV** превращены в $RNHCONHPO(OH)_2$ (**Va-в**), которые, по-видимому, имеют бетаиноподобную структуру. Р-цией с **II** получены $(CH_3)_2PONHCONHR$ (**VIa-в**), а также **VI** (R=2-метил-6-бензтиазолил) (**VIг**) и **VI** (R=3-пиридил) (**VIд**), а с **III** получен $(C_6H_5O)_2PONHCONHR$ (**VII**). **VIa** и его диэтиловый аналог также получены из **IVa** и соответствующего алкоголята. Получить подобным образом **VIб**, в не удалось. При метилировании **VIIa** диметилсульфатом (**VIII**) образуется соединение, которое при обработке спиртом или водой легко отщепляет к-ту; для

полученного в-ва наиболее вероятна бетаиноподобная структура (IX). Это же в-во получено и при р-ции III

IX R = H, R′ = $NHCON = P(OC_6H_5)_2O^-$; **XI** R = $>NCONHPO(OCH_3)_2$; **XII** R = $NHCONHPO(OC_6H_5)_2$, R′ = CH_3, X = CH_3OSO_3

с 3-метил-2-бензтиазолонимином (X). Продукту р-ции II с X приписывается строение (XI). При метилировании **VIa** получить XI не удалось, так как продукт р-ции очень легко разлагается водой с выделением CO_2 и X. При метилировании **VIIг** выделен 3-метилметосульфат дифенилового эфира N-(2-метилбензтиазол-6)-карбамид-N′-фосфорной к-ты (**XII**), способный давать красители с *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4CHO$ и ортомуравьиным эфиром. Из I получены следующие **IV** (указаны R, выход в %): **а**, 92, т. разл. 152—154°; **б**, 92; **в**, 82. При кипячении **IVв** с водой образуется 2-пиридилмочевина. Гидролизом 0,01 моля **IV** 20 *мл* воды при ~ 20° получены следующие **V** [указаны R, выход в %, т. пл. (разл.) в °С]: **а**, 85, 305—310; **б**, 72, 156—158; **в**, 52, 160—162. Р-р 0,02 моля 2-аминобензтиазола в эфире при охлаждении медленно добавляли к эфирному р-ру 0,02 моля I, в полученную суспензию по каплям вводили р-р CH_3ONa (0,06 моля Na в 25 *мл* CH_3OH), через 1 час реакционную смесь обрабатывали водой и после нейтр-ции выделили **VIa**, выход 55%. Аналогично получен $(C_2H_5O)_2PONHCONHR$ (R=2-бензтиазолил), выход 18%, т. пл. 153—154° (из сп.). К эфирному р-ру **II** или **III** при охлаждении прибавляли по каплям эфирный р-р амина и отделили продукт р-ции (перечисляются в-во, выход в %, т. пл. в °С, в скобках р-ритель): **VIa**, 75, 157—158 (бзл.); **VIб**, 90, 129—130 (бзл.); **VIв**, 88, 154—155 (вода); **VIг**, 53, 154—156 (водн. сп.): **VIд**, 56, 160—161 (дихлорэтан); **VIIa**, 99, 165—166 (бзл.); **VIIв**, 89, 111—113 (CH_3OH); **VIIг**, 85, 194—195 (переосаждением из хлф.-лигр.). 2 ммоля **VIIa**, и 3 ммоля **VIII** нагревали 30 мин. при 120°, продукты р-ции промывали эфиром и обрабатывали спиртом, выход **IX** 63%, т. пл. 198—200° (из сп.). **IX** образуется также при сливании эквивалентных кол-в эфирных р-ров **III** и **X**. Аналогично из **X** и **II** получен **XI**, выход 83%, т. пл. 197—198° (из воды). 3 ммоля **VIIг** и 0,3 *мл* **VIII** нагревали при 120°, выход **XII** ~ 100%, т. разл. 195—197° (из CH_3OH). М. Энглин

64549. Метод синтеза эфиров алкилфосфинистых кислот. Кабачник М. И., Цветков Е. Н., Докл. АН СССР, 1957, 117, № 5, 817—820

Предложен общий метод синтеза $(RO)_2PR'$ (I) р-цией $(RO)_2PCl$ (II) и R′MgX при −60°. Р-р 0,11 моля R′X (X — главным образом Br) и 0,11 моля Mg в 50 *мл* эфира добавляют по каплям за 15—20 мин. к 0,1 моля **II** в 50 *мл* эфира при энергичном перемешивании в атмосфере сухого N_2. Для I перечисляются R,R′ выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}: C_4H_9, CH_3, 69,5, 39—40/1, 1,4348, 0,8902; C_3H_7, C_2H_5, 64.3, 56—56,8/7, 1,4318. 0,8935; C_4H_9, C_2H_5, 70, 47—48/1, 1,4370, 0,8871; C_4H_9, C_3H_7, 66,4, 59,8—60,3/4, 1,4393, 0,8851; C_4H_9, C_4H_9, 68,4, 68—69/1, 1,4420, 0,8839; C_4H_9, C_5H_5, 54,5, 103—104/1, 1,4972, 0,9742, C_4H_9, C_6H_5, 63, 97,5—98,5/1, 1,4993, 0,9769; C_3H_7, C_6H_5, 61,5, 73—74/1, 1,5072, 1,1000; C_2H_5, C_6H_5, 53,7, 62.5—63/1, 1,5131, 1,0252; C_4H_9, CH=CHCH=CHCH (цикл), —, 81,5—83/2, 1,4827, —. Присоединением S к I получены следующие $(RO)_2P(S)R'$ (те же показатели): C_4H_9, CH_3, 87,3, 69—70/1, 1,4622, 0,9872; C_4H_9, C_2H_5, 85,4, 76, 77/1, 1,4628, 0,9786; C_3H_7, C_2H_5, 86,6, 55—56/1, 1,4630, 1.0007; C_4H_9, C_3H_7, 87,5, 84—85/1, 1,4623, 0,9702; для $(RO)_2PR' \cdot CuJ$ перечисляются R,R′, выход в %, т. пл. в °С (из сп.): C_3H_7, C_6H_5, 74, 122,5—123,5; C_3H_7, C_6H_5, 74,4, 129,5—130,5; C_4H_9, C_6H_5, 75, 88—89. В. Гиляров

64550. К вопросу о взаимодействии алкильных эфиров трихлорметилфосфиновой кислоты с алкиламинами. Камай Гильм, Харрасова Ф. М., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 11, 3064—3067

Реакцией $(RO)_2P(O)H$ (I) с R'_2NH в присутствии CCl_4 получены $R'_2NPO(OR)_2$ (II). При р-ции $CCl_3P(O)(OR)_2$ (III) с $(C_2H_5)_2NH$ образуются не II (см. Докл. АН СССР, 1947, 55, 228), а $CCl_3P(O)(OR)OH \cdot NH(C_2H_5)_2$ (**IV**). Высказаны соображения в пользу промежуточного образования $(RO)_2POCl$ и $CHCl_3$ при р-ции I с аминами (ср. РЖХим, 1957, 48529). К р-ру 5,5 *г* I (R=CH_3) в 7,52 *г* CCl_4 добавляют при охлаждении 4,5 *г* $(CH_3)_2NH$. Другие II получены аналогично. Перечисляются для II R, R′, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}: CH_3, CH_3, 85, 72—72.5/11, 1,4175, 1,1317; C_2H_5, CH_3, 66, 84/12, 1,4180, 1,0469; *изо*-C_3H_7, CH_3, 91, 84—84,5/12, 1,4160, 0,9802; C_3H_7, CH_3, 84, 125—126/11, 1,4280, 0,9826; CH_3, C_2H_5, 55, 82,5—83/8, 1,4265, 1.0664; C_2H_5, C_2H_5, 80, 101/13, 1,4242, 1,0113; *изо*-C_3H_7, C_2H_5, 70, 115/20, 1,4205, 0,9660; C_4H_9, C_2H_5, 84, 133,5/9, 1,4320, 0,9641. К 6,8 *г* **III** (R=CH_3) добавляют 4,5 *г* $(C_2H_5)_2NH$ в 10 *мл* эфира, через 12 час. выделяют $CCl_3PO(OH)_2 \cdot NH(C_2H_5)_2$, выход 99,3%, т. пл. 82—82.5° (из ацетона-бзн.). 11 *г* **III** (R=C_2H_5) нагревают с 9,48 *г* $(C_2H_5)_2NH$ (40—50° 6 час., 90—100° 30 мин.), выход **IV** (R = C_2H_5) 96,5%, т. пл. 69,5—70° (из C_6H_6-бзн.). Выход **IV** (R=*изо*-C_3H_7) 45%, т. пл. 100,5—101°. При р-ции **III** (R = *н*-C_3H_7, *изо*-C_4H_9 или *н*-C_4H_9) с $(C_2H_5)_2NH$ или $(CH_3)_2NH$ образуются сиропообразные продукты. В. Гиляров

64551. Присоединение полных эфиров фосфористой и фосфинистых кислот к сопряженным системам. III. Взаимодействие триалкилфосфитов с коричной, малеиновой и пировиноградной кислотами. Камай Гильм, Кухтин В. А., Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та, 1957, вып. 23, 133—137

В продолжение изучения р-цией $(RO)_3P$ (I) с ненасыщ. к-тами (см. сообщение II, РЖХим, 1958, 46845) установлено, что I с $C_6H_5CH=CHCOOH$ и малеиновой к-той реагирует с образованием соответственно $(RO)_2P(O)CH(C_6H_5)CH_2COOR$ (II) и $(RO)_2P(O)CH(COOH)CH_2COOR$ (III). $(C_2H_5O)_3P$ (**Ia**) с $CH_3COCOOH$ бурно реагирует с образованием $(C_2H_5O)_3PO$. **Ia** с $CH_3COOCH=CH_2$ (20 час., 100—120°) не реагирует. Перечисляются для II R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}: C_2H_5. 50,5, 189—190/7. 1,4906, 1,1199; C_3H_7, 51, 196—197/4, 1,4868, 1, 0819; C_4H_9, 37,1, 208—209/2, 1,4856, 1,0682; то же для III: C_2H_5, 17,5, 143—146/0,5, 1,4390, 1,1446; C_3H_7, 19,2, 157—158/1, 1,4348, 1,0425. В. Г.

64552. Стереохимия триарилстибинов. Часть II. Синтез несимметрично замещенных триарилстибинов и оптическое расщепление *n*-карбоксифенил-1-нафтилфенилстибина. Кемпбелл, Уайт (The stereochemistry of triarylstibines. Part II. Synthesis of unsymmetrically substituted triarylstibines and optical resolution of *p*-carboxyphenyl-1-naphthylphenylstibine. Campbell I. G. M., White A. W.), J. Chem. Soc., 1958, March, 1184—1190 (англ.)

Конденсацией ArN_2SbCl_4 с *n*-$C_2H_5OCOC_6H_4SbCl_2$ (I) синтезированы *n*-$C_2H_5OCOC_6H_4Sb(Ar)Cl_3$ (**IIa—e**) (здесь и далее **a** Ar = *n*-$CH_3C_6H_4$, **б** Ar = *n*-$C_6H_{11}C_6H_4$, **в** Ar = 1-$C_{10}H_7$, **г** Ar = 2-$C_{10}H_7$, **д** Ar = 3-C_6H_5-6-$CH_3OC_6H_3$, **e** Ar = 3-$C_6H_5C_6H_4$). В некоторых случаях продукт р-ции выделен в виде (*n*-$C_2H_5OCOC_6H_4Sb)Ar(Cl_4)^- \cdot (C_5H_6N)^+$ (**III**). При применении *o*-толуидина, *o*-хлоранилина и *n*-броманилина образуется не соответствующий II, а ди-(*n*-карбэтоксифенил)-трихлорстибин (**IV**), т. пл. 183—184° (разл.), или после добавления

$C_5H_5N \cdot HCl$ в конц. HCl образуется ди-(*n*-карбэтоксифенил)-тетрахлорантимонат пиридиния, т. пл. 244° (разл.). Действием $SnCl_2$ **IV** восстановлен в ди-(*n*-карбэтоксифенил)-хлорстибин, т. пл. 134,5—135°. Восстановлением **II** получены *n*-$C_2H_5OCOC_6H_4Sb(Ar)Cl$ (**Va—д**), которые превращены в $HOOCC_6H_4Sb(Ar)C_6H_5$ (**VIa—д**). При помощи (+)-1-фенилэтиламина (**VII**) и его (X)-изомера (**VIII**) удалось расщепить **VIв** на (—)-**VIв** и (+)-**VIв.** Устойчивость оптич. антиподов **VIв**, по-видимому, связана с ограниченностью свободного вращения заместителей вокруг атома Sb. Описан синтез *n*-циклогексиланилина (**IX**), 3-аминобифенила (X) и 3-амино-4-метоксибифенила (**XI**). Диазораствор из 0,1 моля амина прибавляли при т-ре от —10 до 0° к р-ру 16 *г* Sb_2O_3 в 100 *мл* конц. HCl; осадок прибавляли к р-ру 0,088 моля **I** в 100 *мл* спирта и после разложения при 30—50° встряхивали с 100 *мл* C_6H_6 и 150 *мл* 4 н. HCl; так получены **IIa—e** (перечислены выход в %, т. пл. в °С): **IIa,** 39, 115—120 (после высушивания 8 час. при 100°/15 *мм*; **IIa** · 0,5 C_6H_6, т. пл. 129°); **IIб**, 36, 133—134; **IIв,** 18, 135—136; **IIг**, 33, 189—190; **IIд,** 15, 162—165; **IIe,** 20, 140. По другому варианту к спирт. р-ру прибавляли р-р 10 *мл* пиридина в 25 *мл* конц. HCl и отделяли **III,** перекрист. из спирта с HCl (обозначения те же): **IIIa,** —, 230; **IIIб**, 36, 240 (разл.); **IIIв,** 30, 216—218; **IIIe** · $CH_3COOC_2H_5$, —, 117—122 (разл.). После перемешивания **III** 12 час. с 2%-ным р-ром Na_2CO_3 и обработки конц. HCl получены соответствующие **II.** К р-ру **II** в миним. кол-ве спирта прибавляли избыток $SnCl_2$, при охлаждении или добавлении разб. HCl выделяли **V** (указана т. пл. в °С): **Va,** 63—66; **Vб,** 110—111; **Vв,** 90; **Vг,** 93,5—95; **Vд**, 154—155. При действии HCl на **V** образуются **I** и ароматич. углеводород. Так, из **Vв,** промытого 2 н. HCl и высушенного в вакууме, через 12 час. выделены **I** и нафталин. При восстановлении **IIe** выделен лишь *n*-карбэтоксифенил-3-бифенилилоксидихлорстибин, т. пл. 144,5—145,5° (из C_6H_{12}). Р-р C_6H_5MgBr (из 0,02 моля C_6H_5Br) прибавляли за 10 мин. к р-ру 0,01 моля **V** в 30 *мл* C_6H_6; после кипячения 15 мин., разложения смеси и гидролиза кипячением с 4%-ным спирт. р-ром KOH получены **VI** (перечислены выход в %, т. пл. в °С): **VIa,** 10, 161—163; **VIб,** 25, 165—166; **VIв,** 38, 195—196; **VIг,** 18, 170; **VIд,** 20, 196—197. Из **Vд** хлорированием промежуточного эфира в CCl_4 получен *n*-карбэтоксифенил-4-метокси-3-бифенилилфенилдихлорстибин, т. пл. 168—169° (из сп.-этил. ацетата). Вместе с **VIг** образуется соответствующая окись, т. пл. > 270°. Из 2,2 *г* **VIв** и 2,2 *г* **VII** в 12 *мл* спирта получено 0,35 *г* соли (—)-**VIв** · **VII**(**XII**), т. пл. 185° (из сп.-хлф.), $[\alpha]D$ $-21 \pm 0{,}9°$. Аналогично, из 0,85 *г* **VIв** и 0,5 *г* **VIII** в 8 *мл* спирта образовалось 0,11 *г* соли (+)-**VIв** · **VIII**(**XIII**), т. пл. 185—186° (из сп.), $[\alpha]D$ $+20{,}8 \pm 1°$. Подкислением в спирт. р-ре **XII** превращена в (—)-**VIв,** т. пл. 91—100°, $[\alpha]^{18}$ $-35{,}5 \pm \pm 1{,}5°$ (*c* 0,324; хлф.), $[\alpha]^{22}$ $-30{,}5°$ (*c* 0,328; бзл.), а **XIII** в (+)-**VIв**, т. пл. 92—100°, $[\alpha]^{18}D$ $+35{,}1 \pm 1{,}6°$ (*c* 0,314; хлф.), $[\alpha]^{22}D$ $+27{,}1°$ (*c* 0,259; сп.). К 36 *мл* фенилциклогексана в 72 *мл* CH_3COOH за 0,5 часа при 18—20° прибавили смесь 145 *мл* HNO_3 (*d* 1,5) и 60 *мл* лед. CH_3COOH; через 0,5 часа смесь вылили в воду, получено 74 *г* *n*-циклогексилнитробензола (**XIV**), т. кип. 145—150°/0,3 *мм*, т. пл. 58° (из сп.). Одновременно выделен орто-изомер, т. кип. 96°/0,006 *мм*, т. пл. 45° (из сп.). Из **XIV** гидрированием в спирте (PtO_2, 60°, 5 *атм*) получен **IX**, выход 93%, т. пл. 54—55°. Аналогично из 3-нитробифенила [т. кип. 150°/0,85 *мм*, т. пл. 58—60° (из сп.)] получен **X**, т. пл. 28—30,5°; ацетильное производное, т. пл. 149,5—150°. В таких же условиях 2-метокси-5-фенилазобензол (т. пл. 139°) дал **XI**, выход ~100%, т. пл. 83°, тогда как при действии дитионита Na образуется 2-метокси-5-фенилгидразобензол, т. пл. 141°. Предыдущую часть см. РЖХим, 1956, 43233.

А. Берлин

64553. Химиотерапевтические исследования *Shistosomiasis*. II. Сурьмяные производные некоторых меркаптокарбоновых кислот. Се Юй-юань, Чжан Синь, Ян Син-чжун, Цзи Жу-юнь (Hsieh Yu-yuan, Chang Sing, Yang Intson, Kyi Zu-yoong), Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1957, **23,** № 2, 105—111 (кит.; рез. англ.)

В поисках химиотерапевтич. средств против *Shistosomiasis japonicum* синтезирован ряд Sb-S-соединений. Конденсацией 2,3-димеркаптопропионовой к-ты с $SbCl_3$ (**I**) получен (**II,** R здесь и далее COOH), выход 53%, т. пл. 169—171°, образующий при гидролизе внутреннюю соль (**III**). При взаимодействии 2,3-димеркаптоянтарной к-ты (**IV**) с рвотным камнем (**V**) синтезирован (**VI**), выход 53%, т. пл. 163—165°. При

$RCHSSbClSCH_2$ **II** $OOCCHSSbSCH_2$ **III**

RCHSSb(OH)SCHR **VI** $[SCHRCHRSSbSCHR]_2$ **VII**

SCHRCH (COOK) SSbSCHRCH (COOK) SSbCH(COOK)CHRS **VII**

действии **I** на **IV** в присутствии $NaHCO_3$ образуется (**VII**), выход 59%, т. пл. 145°, из которой получены гекса-K-соль и три-K-соль (**VIII**). *Мезо*-2,5-димеркаптоадипиновая к-та с **V** образует моно-K-соль 4,7-дикарбокси-2-оксистибино-1,3-дитиациклогептана (**IX**), выход 59,5%, т. пл. 200°. **III** и **IX** терапевтически более активны, чем **V.** Сообщение I см. РЖХим, 1957, 77169.

Ф. Величко

64554. Получение бензолдифенилхромйодида по восстановительной реакции Фриделя — Крафтса. Хейн, Эйсфельд (Darstellung von Benzol-diphenylchrom-(I)-jodid mittels der reduzieren den Friedel-Crafts-Reaktion. Hein Fr., Eisfeld K.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, **292,** № 1—3, 162—166 (нем.)

При одновременном действии C_6H_6 и дифенила (**I**) на безводн. $CrCl_3$ (**II**) в присутствии $AlCl_3$ и порошка Al с последующей обработкой продуктов р-ции KJ образуются $(C_6H_6)_2 \cdot CrJ$ (**III**), $(C_6H_5C_6H_5)_2 \cdot CrJ$ (**IV**) и $(C_6H_6)(C_6H_5C_6H_5) \cdot CrJ$ (**V**), 30 *г* **II**, 60 *г* возогнанного **I**, 50 *г* $AlCl_3$, 10 *г* Al и 52 *мл* C_6H_6 нагревают 16 час. при 140—150°, разлагают постепенно при охлаждении 300 *мл* CH_3OH и 300 *мл* воды, обрабатывают р-ром 280—300 *г* NH_4-тартрата в 1 *л* воды, экстрагируют эфиром, к водн. части прибавляют конц. р-р 25 *г* KJ и тщательно экстрагируют хлороформом; из водн. слоя действием р-ра 10 *г* J_2 в KJ осаждают дибензолхромполийодид (**VI**); пропускают SO_2 при 50° через суспензию **VI** в спирте и получают **III**, выход 10%. Высушенный экстракт упаривают в вакууме в токе CO_2 до 20 *мл*, смесь йодидов осаждают добавлением 250 *мл* эфира, осадок растворяют в 280 *мл* CH_3OH, разбавляют 120 *мл* воды и пропускают через анионит (A), вымывают 70%-ным CH_3OH, упаривают, прибавляют 18 *г* антраниловой к-ты и 12 *г* KOH в 60 *мл* воды, выделяют *бис*-дифенилхромантранилат (**VII**), р-р которого в CH_3OH пропускают через A, нейтрализуют CH_3COOH и действием KJ выделяют **IV**, выход 5%. Из фильтрата от **VII** осаждают **V** добавлением KJ, извлекают хлороформом, выделяют из экстракта эфиром и промывают спиртом, выход **V** 18%, т. разл. 158—161°.

Ф. Величко

64555. К изучению сульфеновых и селененовых кислот и их производных. Сообщение 5. Антрахинондисульфеновая-1,4 и антрахинондиселененовая-1,4 кислоты. Енни (Zur Kenntnis der Sulfen- und Selenensäuren und ihrer Derivate. 5. Mitteilung. Anthrachi-

non-1,4-disulfen- und Anthrachinon-1,4-diselenensäure. Jenny W.), Helv. chim. acta, 1958, **41**, № 2, 317—326 (нем.)

Описан синтез $R(SOH)_2$ и $R(SeOH)_2$ (R здесь и далее остаток 1,4-дизамещ. антрахинона). Диазотируют 51,5 *г* 1-NH_2-4-ClR и действием KSCN по р-ции Зандмейера получают 31,5 *г* $R(SCN)_2$ (I), не плавится до 310° (из анизола). I не изменяется при нагревании с Br_2 в тетрахлорэтане (II). 12 *г* I измельчают с 50 *мл* спирта, прибавляют 12 *г* 100%-ного KOH в 6 *мл* воды и 110 *мл* спирта, кипятят 2 часа, к фильтрату приливают 200 *мл* воды и пропускают ток воздуха до прекращения выделения неочищ. полимерного дисульфида (III), выход 7,8 *г*. К 5,4 *г* III в 300 *мл* II прибавляют 3,52 *г* Br_2 и нагревают 5 час. при ~100°, выход $R(SBr)_2$ (IV) 4,1 *г*, т. пл. 234—239° (из II). 0.86 *г* IV кипятят несколько минут с 5 *мл* анилина в C_6H_5Cl, получено 0,58 *г* $R(SNHC_6H_5)_2$, не плавится до 310° (из II). Из 1 *г* IV в C_6H_5Cl действием NH_3 получено 0,6 *г* $R(SNH_2)_2$ (из II), превращающегося в кипящей лед. CH_3COOH в диизотиазолантрон. 0,5 *г* IV кипятят 20 час. со 150 *мл* CH_3OH, из фильтрата выделено 0,33 *г* $R(SOCH_3)_2$ (V). Аналогично синтезирован $R(SOC_2H_5)_2$. 0,5 *г* V в 20 *мл* спирта кипятят 6 мин. с 2 *мл* 30%-ного NaOH и 40 *мл* воды, фильтрат при 10° подкисляют 10%-ной CH_3COOH; выделено 0,3 *г* очень неустойчивой $R(SOH)_2$, очищ. переосаждением водой из ацетона. 26,8 *г* очищ. 1-NH_2-4-NO_2R в 120 *мл* конц. H_2SO_4 диазотируют нитрозилсерной к-той (VI) (из 7,5 *г* $NaNO_2$) прибавляют 400 *г* льда, соль диазония растворяют в 3 *л* воды, фильтрат нейтрализуют CH_3COONa, прибавляют 29 *г* KSeCN в 100 *мл* воды и нагревают до 90°; выход неочищ. $R(SeCN)_2$ (VII) 20,23 *г*, т. пл. 310° (нерезко, из анизола). Аналогично из 5.15 *г* 1-NH_2-4-ClR получено 5 *г* неочищ. **VII**. 5 *г* **VII** растирают со спиртом, кипятят 3 часа с 15 *г* 100%-ного KOH в 7,5 *г* воды и 150 *г* спирта и получают 4,15 *г* неочищ. некристаллизующегося полимерного диселенида (**VIII**). Из 3,64 *г* VIII и 1,76 *г* Br_2 получено 1,08 *г* $R(SeBr)_2$ (IX), не плавится до 316° (из II). 0,52 *г* **IX** и 0,4 *г* CH_3COOAg в 40 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 2 часа, из фильтрата выделено 0,25 *г* $R(SeOCOCH_3)_2$ (X) (из лед. CH_3COOH). При кипячении 2 часа **IX** в CH_3OH с CH_3COOAg образуется не $R(SeOCH_3)_2$, а **X**. 0,1 *г* **X** кипятят 48 час. со 150 *мл* абс. спирта и получают 0,08 *г* $R(SeOC_2H_5)_2$, т. пл. 219°. 60 *мг* **X** нагревают с 30 *мл* воды (т-ра бани 3 часа 100—110°; 2 часа 129—130° и 6 час. 140—145°), выход чистой $R(SeOH)_2$ 42 *мг*. При взаимодействии диазораствора [из 3 *г* 3,4-$(NO_2)_2$-$C_6H_3NH_2$, 15 *мл* конц. H_2SO_4, 16 *мл* **VI** (из 1,3 *г* $NaNO_2$) и 6 *г* 85%-ной H_3PO_4] с KSCN в условиях р-ции Зандмейера образуется 1-NO_2-2,5-$(SCN)_2C_6H_3$, выход 1.3 *г*, т. пл. 143° (из водн. CH_3COOH). Приведены кривые спектров поглощения анионов $R(SO^-)_2$ и $R(SeO^-)_2$ и $\lambda_{макс}$ и $\lg \varepsilon$ в видимой области спектра. Сообщение 4 см. РЖХим, 1954, 32410. Г. Браз

64556. Хлорирование 1,1-дифтор-2,2-дихлорэтана. Хеберлинг (Chlorination of 1,1-difluoro-2,2-dichloroethane. Heberling J. W., Jr), J. Organ. Chem., 1958, **23**, № 4, 615—616 (англ.)

Из 1,1-дифтор-2,2-дихлорэтана при фотохим. хлорировании в парах при 60—70° образуется продукт монохлорирования (т. кип. 72°), который на основании анализа масс-спектров и ИК-спектров содержал 56 мол.% 1,1-дифтор-1,2,2-трихлорэтана и, по-видимому, 44 мол.% 1,1-дифтор-2,2,2-трихлорэтана. Приведены данные масс-спектров чистых в-в и полученной при хлорировании смеси. А. Берлин

64557. Получение и фторирование продуктов присоединения бромтрихлорметана к бром- и хлоролефинам. Таррант, Брей, Грей (The preparation and fluorination of addition products of bromotrichloromethane and bromo- and chloroölefins. Tarrant Paul, Brey Mary Louise, Gray Benjamin E.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 7, 1711—1713 (англ.)

При присоединении $CBrCl_3$ к олефинам $RCH=CR'-CH_2R''$ (Iа—з, где **а** $R = CH_3$, $R' = Cl$, $R'' = H$; **б** $R = R'' = H$, $R' = CF_3$; **в** $R = R'' = H$, $R' = Br$; **г** $R = H$, $R' = Br$, $R'' = Cl$; **д** $R = CH_2Cl$, $R' = Cl$, $R'' = H$; **е** $R = CH_2Cl$, $R' = H$, $R'' = Cl$; **ж** $R = R'' = H$, $R' = Cl$; **з** $R = Cl$, $R' = R'' = H$) образуются CCl_3CHR-$CR'BrCH_2R''$ (IIа—з; обозначения те же, кроме IIд, $C_5H_6Cl_5Br$, строение которого не установлено). Из IIа получен 1,1,1-трихлорбутен-2 (**III**); при р-ции 2,3-дибромпропена (**IV**) с $CBrCl_3$ образуется, вероятно, $CCl_3CH_2CBr=CH_2$ (**V**). Из **IIб** и SbF_3 получены $CF_3CH_2C(CF_3)BrCH_3$ (**VI**) и $CF_2ClCH_2C(CF_3)BrCH_3$ (**VII**). При действии KOH **VI** дал $CF_3CH=C(CF_3)CH_3$ (**VIII**). Из **VII** получен $CF_2=CHC(CF_3)=CH_2$ (IX). Из **IIж** получен 1,1,1,3,3-пентафторбутан (**X**), 1-хлор-1,1,3,3-тетрафторбутан (**XI**) и 1,3-дихлор-1,1,3-трифторбутан (**XII**), из $CF_2BrCH_2CHBrCH_3$ (**XIII**) образуется 1,1,1-трифтор-3-бромбутан (**XIV**), а из **IIа**, вероятно, 2-трифторметил-3,3-дифторбутан (**XV**). При взаимодействии 1 моля I, 5 молей $CBrCl_3$ и 0,06 моля $(C_6H_5COO)_2$ (**XVI**) (6 час. кипячения или 3 часа 100° в автоклаве) получены следующие II (здесь и далее при описании в-в перечислены выход в %, т. кип. в °С/мм, $n^{25}D$, d_4^{25}): **IIа**, 76, 87/4, 1,5352, 1,7126; **IIб**, 64, 91/44, 1,4573, 1,7698; **IIв**, 50, 91/5, 1,5528, 2,0040; **IIг**, 8, 126/6, 1,5764, 2,0923; **IIд**, 8, 109—113/3,5, 1,5458, 1,7748; **IIе**, 23, 132—136/9, 1,5480, 1,8126; **IIж**, 34, 75/5, 1.5293, 1,7686; **IIз**, 65, 82—85/8, 1,5303, 1,7530. При обработке IIз Zn-пылью получен **III**, 14, 78—81/92, 1,4719, 1,2857. Смесь 0,75 моля **IV**, 3,75 моля $CBrCl_3$ и 0,06 моля **XVI** кипятили 6 час.; выделен **V**, 21, 98/43, 1,5262, 1,7722, а также 1,2,2,3-тетрабромпропан, 14, 98—101/5, 1,6150, 2,6400. К смеси 0,89 моля SbF_3 и 0,475 моля Cl_2 по окончании р-ции прибавлено 0,52 моля **IIб** и через 6 час (60°) получен **VI**, 73 *г*, 90—91, 1,3455 (24°), 1,6558 (24°). При применении 0,312 моля **IIб**, 0,436 моля SbF_3 и 0,123 моля Cl_2 получен **VII**, 40 *г*, 122, 1,3798, 1,7639. К 0,097 моля **VI** при 90° прибавлен по каплям конц. спирт. р-р 0,18 моля KOH, отгоняется **VIII**, 58, 31, 1,2973 (10°), 1,2584 (22°). К $(C_4H_9)_3N$ при 180—190° по каплям прибавляли 0,29 моля **VII**, отгоняется IX, 36, 34,5, 1,3165 (11°), 1,2420 (11°). Из 2,36 моля IIж и 15,5 моля HF (8 час., 90°) получен **X**, 24 *г*, 40, 1,3049 (24°), 1,2619 (24°). При действии 2 молей SbF_3 и 1 моля Cl_2 на 1 моль **IIж** получен **XI**, 20 *г*, 70—71, 1,3321 (24°), —, и **XII**, 45 *г*, 129, 1,4048 (24°), 1,6640 (24°). Строение **XII** доказано превращением его при действии $(C_5H_{11})_3N$ в 1,1,3-трифторбутадиен, т. кип. 10°, n^1D 1,3430, d_4^1 1,1178. Из 0,93 моля **XIII**, 5 молей HF и 5,6 *мл* $SbCl_5$ (18 час., 135°) образуется **XIV**, —, 84, 1,3740 (24°), 1,5119 (24°). Смесь 0,92 моля **IIа** и 5,2 моля HF нагревали (3 часа до 104° и 2 часа, 104°) и выделили **XV**, —, 59—59,3, 1.3054, 1,2266. А. Берлин

64558. Конденсация некоторых трифторметилкетонов с вторичными аминами и формальдегидом. Гриллот, Афтергут, Мармор, Каррок (Condensation of some trifluoromethyl ketones with secondary amines and formaldehyde. Grillot G. F., Aftergut Siegfried, Marmor Solomon, Carrock Fred), J. Organ. Chem., 1958, **23**, № 3, 386—389 (англ.)

Конденсацией CF_3COR (I) ($R = CH_3$) (Iа) с N-оксиметилпиперидином (II), N-оксиметилморфолином (III) и N-оксиметилдиизобутиламином (IV) получены гидратные формы продуктов замещения двух атомов H в CH_3-группе: $CF_3C(OH)_2CH(CH_2NR_2)_2$ [V $R_2 = (CH_2)_5$, VI $R_2 = (C_2H_4)_2O$, VII $R = CH_2CH(CH_3)_2$

Конденсация не протекает при применении HCHO и соответственно пиперидина (**VIII**), морфолина или диизобутиламина. Однако из **I** ($R = C_2H_5$) (**IX**) и **I** ($R = C_4H_9$) (**X**) в этих условиях образуются $CF_3COCHRCH_2NC_5H_{10} \cdot H_2O$, где $R = CH_3$ (**XI**) и $R = C_3H_7$ (**XII**), восстановленные в $CF_3CHOHCHRCH_2NC_5H_{10}$, где $R = CH_3$ (**XIII**) или C_3H_7 (**XIV**). Аналогично из $CF_3COCH_2CONC_5H_{10}$ (**XV**), **VIII** и HCHO синтезирован $CF_3COCH(CH_2NC_5H_{10})CONC_5H_{10} \cdot H_2O$ (**XVI**), из которого легко образуется $CF_3COC(=CH_2)CONC_5H_{10} \cdot H_2O$ (**XVII**). Строение **XVII** доказано синтезом его из **XV** и HCHO. 1,1,1-трифтор-4-пиперидинобутанол-2 (**XVIII**) получен из **XV** в 2 стадии через $CF_3CHOHCH_2CONC_5H_{10}$ (**XIX**), тогда как N-(ацетоацетил)-пиперидин (**XX**) восстановлен сразу в 4-(N-пиперидино)-бутанол-2 (**XXI**). При конденсации $CF_3CHOHCH_2COOC_2H_5$ (**XXII**, **XXIII** к-та) с **VIII** образуется лишь немного **XIX** и пиперидиниевая соль **XXIII** (**XXIV**). К 0,1 моля **II**—**IV** при −78° прибавляли 0,1 моля **Ia** и через 30 мин. выделили гидрат аминокетона (перечислены в-во, выход в %, т. пл. в °С, в скобках р-ритель): **V**, 48, 93—95 (ацетон); **VI**, 36, 83,5—87 ($CH_3COC_2H_5$); **VII**, 20, 79—81 (ацетон). К 0,1 моля охлажд. **IX** прибавили 0,1 моля **VIII** и 10 *мл* 37%-ного HCHO; выход **XI** 87%, т. пл. 98—100° (из водн. сп.); пикрат, т. пл. 105—107° (из водн. CH_3OH). Аналогично, из **X** выход **XII** 85%, т. пл. 82—84° (из водн. CH_3OH); пикрат, т. пл. 93—95° (из водн. CH_3OH). К р-ру 23 ммолей **XI** в 100 *мл* эфира прибавили понемногу 0,01 моля $NaBH_4$ и через 1,5 часа фильтрат обработали (1 час) р-ром 2 *г* KOH в 50 *мл* воды; выход **XIII** 50%, т. кип. 79—81°/4 *мм*; хлоргидрат (ХГ) *n*-нитробензоата, т. пл. 206—208° (испр.; из хлф.-петр. эф.). Аналогично, **XII** восстановлен в **XIV**, выход 47%, т. кип. 92—95°/4 *мм*; *n*-аминобензоат (из неочищ. ХГ *n*-нитробензоата), т. пл. 92—94° (из водн. сп.); ХГ *n*-аминобензоата, т. пл. 223—225° (испр.). К кипящему р-ру 1 моля γ,γ,γ-трифторацетоуксусного эфира (**XXV**) в 200 *мл* ксилола по каплям прибавили 0,9 моля **VIII** и смесь кипятили 30 мин.; выход **XV** 73%, т. кип. 119—120°/7 *мм*, т. пл. 27,4—30° (из петр. эф.), $n^{27}D$ 1,4647; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 114,5—115,5° (испр.; из водн. CH_3OH); внутрикомплексная Cu-соль, т. пл. 207—207,5° (испр.; из водн. CH_3OH). Р-р 0,22 моля **XV** в 20 *мл* спирта при 10° обработали 0,22 моля **VIII** и 0 22 моля 30%-ного HCHO; выход **XVI** 90%, т. пл. 96—98° (из эф.-петр. эф.); пикрат, т. пл. 92—93°. При перекристаллизации из водн. CH_3OH **XVI** превращается в **XVII**, т. пл. 138,4—140°. Р-р 0,22 моля **XV** в 15 *мл* CH_3OH, 10 капель 15%-ного NaOH и 0,03 моля 30%-ного HCHO нагрели до 50° и встряхивали 5 мин.; выход **XVII** 70%. Из 0,2 моля **XV** в 200 *мл* эфира и 0,1 моля $NaBH_4$ (1,5 часа, 20°) получен **XIX**, выход 79%, т. пл. 109,4—109,8° (испр.; из бзл.-петр. эф.). Р-цией 0,14 моля **XIX** в 100 *мл* тетрагидрофурана с 0,24 моля $LiAlH_4$ в 200 *мл* эфира получен **XVIII**, выход 64%, т. кип. 94°/14 *мм*, $n^{24}D$ 1,4232, d_4^{24} 1,151; фенилуретан, т. пл. 93—93,6° (испр.; из петр. эф.); метил-*n*-толуолсульфонат, т. пл. 122,8—124° (испр.; из этилацетата-CH_3OH); ХГ *n*-нитробензоата, т. пл. 191—193° (испр.; из ацетона-CH_3OH); *n*-аминобензоат, т. пл. 103—103,8° (испр.; из водн. CH_3OH). Из ацетоуксусного эфира и **VIII** в кипящем ксилоле выход **XX** 88%, т. кип. 126—128°/4 *мм*. К 0,66 моля $LiAlH_4$ в 0,5 *л* эфира в N_2 за 1 час прибавили р-р 0,35 моля **XX** в 50 *мл* эфира; через 30 мин. смесь кипятили 24 часа, выход **XXI** 45%, т. кип. 103°/11 *мм*; ХГ, т. пл. 145° (из ацетона); ХГ бензоата, т. пл. 192° (из бензоата). Из 0,26 моля **XXV** в 50 *мл* эфира и 0,1 моля $NaBH_4$ выход **XXII** 69%, т. кип. 80—83°/14—15 *мм*, $n^{25}D$ 1,3732; фенилуретан, т. пл. 67—69. Кипящий р-р 0,22 моля **XXII** в 75 *мл* ксилола обработали 0,32 моля **VIII**; после кипячения (2 часа) выделено 3,6 *г* **XIX** и 12 *г* **XXIV**, т. пл. 100,8—101,8° (испр., из бзл.).

А. Берлин

64559. Некоторые азотистые производные 1-фторнафталина. Быу Хой, Сыёнг, Янь (Some nitrogen derivatives of 1-fluoronaphthalene. Buu-Hoï N. P., Xuong N. D., Yen V. Q.), J. Organ. Chem., 1958, **23**, № 4, 539—541 (англ.)

С целью изыскания в-в противовирусного действия синтезирован ряд производных 4-фторнафтиламина-1 (**I**). Из 4-фтор-1-ацетонафтона (**II**) (РЖХим, 1958, 8048) через его оксим (**III**) синтезирован **I**, далее превращенный в производные тиомочевины $4\text{-}FC_{10}H_6\text{-}1\text{-}NHCSHR$ (**IV** $R = 4\text{-}FC_{10}H_6\text{-}1$, **V** $R = 4\text{-}FC_6H_4$, **VI** $R = 4\text{-}ClC_6H_4$, **VII** $R = 4\text{-}BrC_3H_4$) и в N-*n*-хлорфенил-N′-(4-фторнафтил-1)-мочевину (**VIII**). Аналогично **II** синтезированы 4-фтор-1-пропионафтон (**IX**) и 4-фтор-1-фенацетонафтон (**X**). В результате конденсации с изатином (**XI**) или его производными **II** и **IX** дали замещ. в положениях 3 и 6 2-(4-фторнафтил-1)-цинхониновые к-ты (R — заместитель в положении 3. R′ в положении 6) (**XIIа—е**, где **а** $R = R' = H$; **б** $R = H$, $R' = Cl$; **в** $R = H$, $R' = Br$; **г** $R = CH_3$, $R' = H$; **д** $R = CH_3$, $R' = Cl$; **е** $R = CH_3$, $R' = Br$). Декарбоксилированием **XIIа** и **XIIб** превращены соответственно в 2-(4-фторнафтил-1)-хинолин (**XIII**) и 6-хлор-**XIII** (**XIV**). При бромировании **II** образуется 4-фтор-1-бромацетонафтон (**XV**) и дибром-**II** (**XVI**). Из **XV** и 2-аминопиримидина (**XVII**) синтезирован 2-(4-фторнафтил-1)-8-азапиримидазол (**XVIII**). Из **II** получены ω-пиперонилиден-**II** (**XIX**) и ω-2-метокси-1-нафтилиден-**II** (**XX**). Не удалось восстановить по Кижнеру **II**, **IX** и β-(4-фторнафтоил-1)-пропионовую к-ту (**XXI**). При кипячении 12 час. р-ра 28 *г* **II**, 20 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ и 18 *г* NaOH в водн. спирте образуется **III**, выход 21 *г*, т. пл. 119° (из сп.). Р-р 21 *г* **III** в эфире встряхивали с 30 *г* PCl_5 и образовавшийся 4-фтор-1-ацетонафталид без очистки кипятили 2 часа со спирт. HCl; выход **I** 14 *г*, т. кип. 165°/15 *мм*, т. пл. 57—58° (из петр. эф.). Взаимодействием **I** с сероуглеродом, $n\text{-}XC_6H_4NCS$ ($X = F, Cl, Br$), а также с *n*-хлорфенилизоцианатом получены следующие в-ва (перечислены т. пл. в °С, в скобках р-ритель): **IV**, 219 (сп.): **V**, 184 (сп.); **VI**, 215 (сп.); **VII**, 219 (сп.); **VIII**, 280 (бзл.). Из 50 *г* 1-фторнафталина (**XXII**) и 35 *г* C_2H_5COCl с 55 *г* $AlCl_3$ в 200 *мл* CS_2 (24 часа, 20° и 1 час кипячение) получено 56 *г* **IX**, т. кип. 188°/18 *мм*, $n^{32}D$ 1,5895. Аналогично синтезирован **X**, т. пл. 76° (из CH_3OH). Смесь 1 моля **II** или **IX**, 1 моля **XI**, 5-хлор-**XI** или 5-бром-**XI** и 3 молей NaOH в спирте кипятили 24 часа; получены следующие **XII** с выходами 60—80% [указана т. пл. в °С (из сп. или CH_3COOH)]: **а** 260, **б** 294, **в** > 310, **г** 306, **д** 295, **е** 293. При нагревании выше т-ры плавления **XIIа** дала **XIII**, т. пл. 79° (из сп.); пикрат, т. пл. 234° (из бзл.), а **XIIб** дала **XIV**, т. пл. 132° (из сп.). К р-ру 18 *г* **II** в 30 *мл* $CHCl_3$ понемногу прибавлено 16 *г* Br_2 в 15 *мл* $CHCl_3$, смесь нагревали 1 час при 50°, выделено 2 *г* **XVI**, т. пл. 83° (из сп.). Р-р 2 *г* неочищ. **XV** и 1 *г* **XVII** в спирте кипятили 12 час.; т. пл. **XVIII** 158° (из сп.). Конденсацией **II** с пипероналем в спирте в присутствии р-ра NaOH получен **XIX**, т. пл. 114° (из сп.). Аналогично из **II** и 2-метокси-1-нафтальдегида получен **XX**, т. пл. 162° (из сп.). К р-ру 200 *г* **XXII** и 137 *г* янтарного ангидрида в 800 *мл* $C_6H_5NO_2$ прибавлено 200 *г* $AlCl_3$ и через 24 часа после обычной обработки выделена **XXI**, выход 100 *г*, т. пл. 135° (из бзл.).

А. Берлин

64560. Структурная химия алкоголятов. Часть X. Первичные алкоголяты трехвалентного железа. Брэдли, Мултани, Уордло (Structural chemistry of the alkoxides. Part X. Primary alkoxides of tervalent iron. Bradley D. C., Multani R. K.,

Wardlaw W.), J. Chem. Soc., 1958, Jan., 126—129 (англ.)

Синтезированы $Fe(OR)_3$ (I) действием спирта и NH_3 на Fe_2Cl_6 или р-цией спирт. обмена. Приводятся для I R и летучесть (т-ра в °С/*мм*, при которой впервые наблюдается появление конденсата при мол. перегонке); CH_3 нелетуч. разлагается при 250°/0,05 *мм*; C_2H_5 (Ia), 155/0,1; C_3H_7 (Iб), 162/0,1; C_4H_9, 177/0,1; *изо*-C_4H_9, 173/0,1: *н*-C_5H_{11}, 178/0,1; *изо*-C_5H_{11}, разлагается при 200°/0,1; $CH_3(C_2H_5)CHCH_2$, 178/0,1; *трет*-$C_4H_9CH_2$ (Iв), 159/0,1. Эбулиоскопич. измерениями установлено, что I тримерны, за исключением Iв, который димерен. Действием избытка NH_3 на р-р 15 *г* Fe_2Cl_6 в 150 *г* C_6H_6 и 60 *г* спирта получено 4,2 *г* Ia, темно-коричневые кристаллы, растворимы в C_6H_6 т. пл. 120° (из сп.). 5 *г* Ia растворяют в 80 *г* C_6H_6, прибавляют 35 *г* C_3H_7OH, при фракционной перегонке получено 6,08 *г* Iб (из бзл.). Часть IX см. РЖХим, 1958, 21521.

С. Иоффе

64561. γ-1,2-дидейтеро-1,2,3,4,5,6- гексахлорциклогексан. Бренда, Каль (γ-1.2-Dideutero-1.2.3.4.5.6-hexachlorcyclohexan. Brenda N., Kahl H.), Z. Naturforsch., 1958, 13b, № 4, 267 (нем.)

Выделен оптически активный γ-$C_6H_4D_2Cl_6$ (I), что подтверждает H — D-асимметрию I (ср. РЖХим, 1957, 54254). *dl*-I, т. пл. 112,5°, обрабатывают бруцином (II) в ацетоне (30 *г* II на 5 *г* I), отделяют избыток II и хлоргидрат, удаляют ацетон, продукт (3 *г*) растворяют в петр. эфире и хроматографируют, получают 0,29 *г* I, вращение при 20° 0,060 ± 0,004° (0,29 *г* II в 0,5 *мл* ацетона, в трубке $l = 10$ *см*). При обработке HNO_3 вращение не меняется, с NaOH исчезает.

И. Цветкова

64562. Получение эруковой и нервоновой кислот, меченных C^{14}. Карролл (Preparation of erucic and nervonic acids labelled with carbon-14. Carroll K. K.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 8, 757—760 (англ.)

В связи с исследованием влияния нервоновой к-ты $CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_{13}COOH$ (I) и ее ближайших низших гомологов, эруковой (II) и эйкозеновой (III) к-т на метаболизм холестерина у крыс разработана модификация синтеза чистой *цис*-I по методу, описанному ранее (Hale J. B. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1930, 52, 4536). Уточнена методика синтеза I, II и III, меченных C^{14}. 0,285 моля метилового эфира II восстанавливают 0,177 моля $LiAlH_4$, выход эрукового спирта (IV) 87%, т. кип. 188—190°/0,5 *мм*. 0,22 моля PCl_3 в 300 *мл* толуола добавляют (1,5 часа, 0—5°) к 0,6 моля IV в 0,6 *л* толуола, отгоняют р-ритель в вакууме при 40—50°, выделяют бромистый эруцил (V), выход 45%, т. кип. 205—210°/0,6 *мм*. К 0,15 моля IV в 150 *мл* пиридина добавляют при 0° 0,157 моля CH_3SO_2Cl, перемешивают 1 час на холоду и 3 часа при 20°, выливают в воду, экстрагируют эфиром $CH_3SO_2OC_{22}H_{43}$ (VI), выход 85%, т. пл. 33° (из CH_3OH, при 0°). К кипящему р-ру 0,25 моля $CHNa(COOC_2H_5)_2$ в спирте добавляют 0,25 моля V или VI, кипятят 1,5 часа, отгоняют большую часть спирта, добавляют 550 *мл* воды и 5,5 *мл* конц. HCl. Верхний слой кипятят 1,5 часа со 160 *г* KOH в 1 *л* 60%-ного C_2H_5OH, получают эруцилмалоновую к-ту (VII), т. пл. 77,5—78,5° (из петр. эф. + + 10% хлф.). Декарбоксилирование VII дает *цис*-I, выход 74%, считая на VI, т. кип. 225—235°/0,1 *мм*, т. пл. 38—39,5° (из CH_3OH). Так же получены олеилмалоновая (т. пл. 65—66°) и эйкозенилмалоновая (т. пл. 72—73°) к-ты, а из них II, т. пл. 31,5—32°, и III, т. пл. 21—22°. В синтезе I, II и III, меченных C^{14}, исходят из диэтилового эфира 1,3-C^{14}-малоновой к-ты (145 *мг* = 1 *мкюри*), разбавленного 18 объемами неактивного эфира. Активность синтетич. к-ты 6—8 · 10^4 *имп/мин · мг*, при декарбоксилировании половина активности теряется. Применение малоната, меченного C^{14} во втором С-атоме, позволяет сохранить активность, но дает к-ты, меченные не в карбоксиле.

Б. Мерцо

64563. Синтез сквалена-[11,14-(C^{14}-)$_2$]. Вольф, Пиша (Synthèse du squalène ^{14}C-11-14. Wolff Robert Etienne, Pichat Louis), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 12, 1868—1870 (франц.)

Осуществлен синтез сквалена-[11,14-(C^{14})$_2$] (I) — промежуточного продукта биосинтеза холестерола. Из пропандиола-1,3 получен 3-метоксипропанол-1, превращенный затем в 3-метокси-1-хлорпропан (II). Mg-органич. соединение II карбоксилируют при помощи $C^{14}O_2$; полученную $CH_3O(CH_2)_3C^{14}OOH$ восстанавливают $LiAlH_4$ в $CH_3O(CH_2)_3C^{14}H_2OH$. Последний с HBr (газ) дает 86% $BrC^{14}H_2(CH_2)_2C^{14}H_2Br$, который с 10%-ным избытком $(C_6H_5)_3P$ (16 час. 130° и 2 часа 250°, в запаянной ампуле) образует $[(C_6H_5)_3PC^{14}H_2(CH_2)_2C^{14}H_2P(C_6H_5)_3]^{2+}2Br^-$ (III), выход 91%, т. пл. 296—299°. Суспензию III в безводн. $(CH_3)_3COH$ перемешивают со стехиометрич. кол-вом $(CH_3)_3COK$ (25° 24 часа в токе N_2); к образующемуся $(C_6H_5)_3P{=}C^{14}H(CH_2)_2C^{14}H{=}P(C_6H_5)_3$ прибавляют 10%-ный избыток *транс*-геранилацетата и оставляют на 5 дней при 25°. После промывки водой и экстракции петр. эфиром р-р хроматографируют на нейтр. Al_2O_3. Выделена смесь *цис*- и *транс*-изомеров I с выходом 50%. *Транс*-изомер I, активность 3,7 *мкюри/ммоль*, выделен из смеси изомеров при помощи мочевины через промежуточный клатрат (РЖХим, 1958, 36324) с последующим хроматографированием на Al_2O_3. Полученный I идентичен природному.

В. Райгородская

64564. Синтез N-фенил-N′,N′,N″,N″-диэтилентриамида фосфорной кислоты, меченной P^{32}. Корнев К. А., Вонсяцкий В. А., Укр. хим. ж., 1958, 24, № 2, 226—227

Из 13 ммолей KOCl, 13 ммолей $POCl_3$ и 36 ммолей $P^{32}Cl_3$ (*а* 241 *μкюри*) получено 5,9 *г* $P^{32}OCl_3$ (I). 32 ммоля сухого $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$, 38 ммолей I и 77 ммолей этиленимина в условиях, описанных ранее (РЖХим, 1957, 513222), дают 1,7 *г* $C_6H_5NHP(O)[N{<}(CH_2)_2]_2$, т. пл. 139—140°, *а* 27,5 *μкюри*.

И. Цветкова

64565. Синтез меченого диэтиламиноэтилового S^{35} эфира дифенилокситиоуксусной кислоты. Кузнецов С. Г., Бобышева З. И., Балонова Э. М., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 3, 635—637

Раствор 0,83 *г* $NH_2CS^{35}NH_2$ (I) (получен из $BaS^{35}O_4$) и 1,87 *г* $HCl \cdot (C_2H_5)_2NCH_2CH_2Cl$ в 6,5 *мл* воды нагревают до кипения 6 час., охлаждают до 60°, в токе H_2 добавляют р-р 0,96 *г* NaOH в 2,7 *мл* воды, через 1 час (60—70°) при т-ре ~ 20° насыщают NaCl, эфиром извлекают $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2S^{35}H$ (II), выход 70% (в расчете на I), т. кип. 67,5°/26 *мм*. К р-ру 1,96 *г* $(C_6H_5)_2CClCOCl$ в 4 *мл* сухого C_6H_6 прибавляют постепенно при т-ре < 5° р-р 1 *г* II в 2 *мл* C_6H_6, нагревают 30 мин. до 60°, выход хлоргидрата $(C_6H_5)_2CClCOS^{35}CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ (III) 2,44 *г*, т. пл. 160—162°. Р-р 2,44 *г* III в 20 *мл* воды выдерживают при 20° 40 мин., затем при 40° 10 мин., подщелачивают р-ром Na_2CO_3, выход $(C_6H_5)_2C(OH)COS^{35}CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ 1,53 *г*, т. пл. 111—113°, хлоргидрат, выход 1,1 *г* (общий выход 52% на 8—10 *г* исходного $BaS^{35}O_4$), т. пл. 143—146°.

И. Цветкова

64566. Синтез фенилизотиоцианата, содержащего S^{35}. Виланд, Мерц, Реннеке (Synthese von ^{35}S-haltigem Phenylisothiocyanat. Wieland Theodor, Merz Herbert, Rennecke Anneliese), Chem. Ber., 1958, 91, № 3, 683—686 (нем.)

3 *мл* 2 *M* р-ра NH_4HS^{35} (радиоактивность *а* 8—9 *мкюри*) разбавляют 3 *мл* спирта, смешивают с 6 ммолями C_6H_5NCS в 3 *мл* спирта, через 2 часа (~20°) разбавляют 100 *мл* воды, прибавляют 6 *мл* 1 *M* р-ра $Pb(NO_3)_2$, затем 3,4 *г* C_6H_5NCS, смесь перегоняют с

паром, дистиллят экстрагируют эфиром, выход $C_6H_5NCS^{35}$ 81%, т. кип. 118°/28 *мм*, *а* $9{,}5 \cdot 10^5$ *имч/мин*, радиохим. выход ~20%. Т. Шаткина

64567. **Исследования в области синтеза некоторых органических соединений, меченных C^{14}, S^{35} и Cl^{36}.** Грауль, Штейнер (Erfahrungen bei der Synthese einiger ^{14}C-, ^{35}S- und ^{36}Cl-markierter organischer Verbindungen. Graul E. H., Steiner B.), Arzneimittel-Forsch., 1958, 8, № 2, 94—98 (нем.; рез. англ.)

Синтезированы красный конго-[C^{14}] (I), 4-хлор-1,3-динитробензол-[Cl^{36}] (II), $CH_2=C(CH_3)COOC^{14}H_3$ (III), 2,4-диоксо-3,3-диэтилтетрагидропиридин-[6-C^{14}] (IV), 2,4-диоксо-3,3-диэтилпиперидин-[6-C^{14}] (V), 2,4-диоксо-3,3-диэтил-5-метилпиперидин [6-C^{14}] (VI) и $CH_2NH_2C^{14}OOH$ (VII). 1,23 *мл* 70%-ной $H_2S^{35}O_4$ и 0,77 *мл* 70%-ной H_2SO_4 (радиоактивность *а* 14,8 *мкюри*) нагревают до 125—130°, при перемешивании прибавляют 30 мин. 3,9 *г* α-нафтиламина в ~7 *мл* C_6H_6, нагретые до ~75°, полученный α-$C_{10}H_7NH_2 \cdot H_2S^{35}O_4$ (VIII) сушат при 120° 18 час. в вакууме, через 10 час. измельчают. 4,5 *г* VIII нагревают при 195°/10 *мм* 8 час., продукт растворяют в ~50 *мл* воды с 2 *г* безводн. Na_2CO_3, кипятят, фильтруют, извлекают неразложившийся VIII C_6H_6, подкисляют HCl, осадок вновь переосаждают, выход *n*-$NH_2C_{10}H_6S^{35}O_3H$ (IX) 85%. К р-ру 1,5 *г* бензидина в 2 *мл* 30%-ной HCl и 10 *мл* воды добавляют при 30° 2 *мл* 30%-ной HCl (перемешивание), при 0° быстро приливают 6 *мл* 20%-ного $NaNO_2$, затем по каплям прибавляют р-р 4 *г* 100%-ной Na-соли IX и 4 *г* CH_3COONa, нагретый до ~40°, перемешивают 6 час. при 5°, 24 часа при 30°, затем нагревают до 55°, получают 80% I, *а* 230 450 *имп/мин/мг* (1 *мг* I ~3 *µкюри*). Смесь 1,5 *г* динитроанилина и 1,6 *г* $Na_2S_2O_5$ вносят при охлаждении до т-ры <0° порциями в 4 *мл* 86%-ной HNO_3, прибавляют лед до объема 40 *мл*, затем по каплям 10 *мл* 2 н. HCl^{36} (*а* 100 *µкюри*) и 200 *мг* порошка Cu, нагревают до 70°, выход II 40%, т. пл. 48°, *а* 3061 *имп/мин/мг*. 1 *мл* $C^{14}H_3OH$, 2 *мл* $CH_2=C(CH_3)COOH$, 1 каплю конц. H_2SO_4, 200 *мг* пирогаллола, 300 *мг* CuBr и ~ 5 *мл* C_6H_6 кипятят 6 час., выход III 75%, т. кип. 25—30°/35 *мм*. $HCOOCH_3$, полученный нагреванием 60 *мг* $HC^{14}OONa$ (*а* 2 *мкюри*) и 540 *мг* HCOONa с 1,5 *г* $(CH_3O)_2SO_2$ в токе N_2 (2 часа 140—190° и 2 часа 190°), перегоняют в охлажд. до —5° суспензию 352 *мг* CH_3ONa и 3,6 *г* $CH_3COC(C_2H_5)_2COOC_2H_5$ в 22,5 *мл* безводн. эфира, через 16 час. (20°) прибавляют 1,5 *г* NH_4Cl и 0,75 *мл* конц. NH_4OH в 20 *мл* воды, через 30 мин. нагревают до 75°, удаляют эфир, извлекают бензолом, вытяжку сливают с 352 *мг* CH_3ONa в 15 *мл* CH_3OH, после кипячения упаривают в вакууме, обрабатывают 30 *мл* воды, извлекают эфиром, водн. р-р экстрагируют 0,01 н. NaOH, обрабатывают конц. HCl, продукт встряхивают со смесью эфир-бензол (1 : 1) при 50° упаривают в вакууме, остаток переосаждают петр. эфиром из C_6H_6, выход IV 54%, т. пл. 90—91° (из бзл.), *а* 1,4 *µкюри/мг*. 130 *мг* IV в 10 *мл* CH_3OH восстанавливают над 100 *мг* Pd/C 20 час., упаривают в вакууме, остаток растворяют в 3 *мл* кипящего C_6H_6, добавляют 5 *мл* петр. эфира, выход V 90 *мг*, т. пл. 101—102°, *а* $2{,}03 \cdot 10^6$ *имп/мин/мг*. К суспензии 200 *мг* IV в 0,6 *мл* воды добавляют 36 *мг* параформа, при 20° прибавляют 100 *мг* Na_2SO_3, перемешивают смесь в токе N_2 12 час. при 20°, осадок обрабатывают этилацетатом, выход оксиметильного производного IV (OM-IV) 80%, т. пл. 136—137° (из этилацетата-петр. эф.). 170 *мг* OM-IV в 10 *мл* CH_3OH восстанавливают над 200 *мг* 3% Pd/C 20 час. при 20°, выход VI 65%, т. пл. 72—73°, *а* $1{,}49 \cdot 10^6$ *имч/мин/мг*. Над 1,408 *г* безводн. $CH_3C^{14}OONa$ (*а* 650 *µкюри*) пропускают сухой HCl (газ) при медленном нагревании, образовавшуюся $CH_3C^{14}OOH$ перегоняют в вакууме, добавляют 0,65 *г* $(CH_3O)_2O$, смесь нагревают 30 мин., вносят 0,02 *г* J_2, 0,04 *г* P и 0,08 *г* PCl_5, пропускают 2,5 часа сухой Cl_2, после сублимации в вакууме выход $CH_2ClC^{14}OOH$ (X) 67%, т. пл. 60°, *а* 440 *µкюри* (*а* остатков ~100 *µкюри*). К р-ру 3,2 *г* $(NH_4)_2CO_3$, 10 *мл* конц. NH_4OH в 4 *мл* воды прибавляют по каплям при т-ре ≤ 60° 1,014 *г* X в 3 *мл* воды, после выдержки (6 час. 60° и 12 час. 20°) упаривают до 112°, охлаждают до 70°, прибавляют 15 *мл* безводн. спирта, оставляют на 1 час при 0°, выход VII 79%, т. пл. 225° (разл.), *а* ~230 *µкюри*.

Т. Шаткина

64568 Д. **Ацетоксисиланы $R_nSi(OCOCH_3)_{4-n}$ ($n = 0$—3) и их взаимодействие с гидроксилсодержащими органическими соединениями.** Давыдова В. П. Автореф. дисс. канд. хим. н., ЛГУ, Л., 1958

См. также разделы *Промышленный органический синтез* и *Промышленный синтез красителей* **и рефераты:** соединения алифатич. 64013, 64015, 65370; ароматич. 64016, 64034, 64040, 65326, 65327—65331; гетероциклич. 64033, 65332—65334, 65367, 65369, 65371, 65373—65379, 65381, 65382, 65522; элементорганич. 64024; с мечеными атомами 63801, 63804

ПРИРОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ

Редакторы *Л. Д. Бергельсон, М. М. Ботвиник, А. Д. Кузовков, В. В. Некрасов, И. В. Торгов, Л. М. Уткин, В. В. Шпанов*

64569. **Количественная характеристика кислотных превращений глюкозы.** Пит, Уилан, Эдуардс, Оуэн (Quantitative aspects of the acid reversion of glucose. Peat Stanley, Whelan W. J., Edwards T. E., Owen O., Mrs.), J. Chem. Soc., 1958, Febr., 586—592 (англ.)

Исследованы продукты, образующиеся из D-глюкозы (I) нагреванием при 100°: а) 1%-ного р-ра I с 0,33 н. H_2SO_4 2—10 час.; б) 21,3 *г* I с 456 *мл* 90%-ной HCOOH 40 мин. и после прибавления 4,56 *л* 0,44 н. H_2SO_4 1,5 час. В качестве продуктов превращения найдены 1,6-ангидро-β-D-глюкопираноза (II) и 1,6-ангидро-β-D-глюкофураноза (III) и дисахариды, главным образом изомальтоза и гентиобиоза. Соотношение II : III = 66 : 34(а), 82 : 18(б) устанавливалось по величине [α]*D*. Обсуждается возможность использования полученных данных при изучении строения полисахаридов методом частичного кислотного гидролиза.

В. Векслер

64570. **О получении 1,2-изопропилиден-6-йодглюкозы.** Саболч, Прей (Zur Darstellung der 1,2-Isopropyliden-6-jodglucose. Szabolcs O., Prey V.), Monatsh. Chem., 1957, 88, № 6, 1112—1115 (нем.)

С целью замены тозиловых эфиров йодпроизводными при синтезе уроновых к-т предложен метод получения 1,2-изопропилиден-6-йодглюкозы (I) и 1,2-изопропилиден-6-тозилглюкозы (II). При взаимодействии р-ра 20 *г* II в 200 *мл* ацетона с 10 *г* KJ в серебряном вкладыше автоклава (24 часа, ~ 60°) получена I, выход 30%, т. пл. 95—96°, $[\alpha]^{20}D$ + 20,2° (хлф.). Предложен метод определения йода в I. По этому методу навеску I нагревают в Ni-бомбе с Na_2O_2 и обрабатывают Na_2SO_3, затем мочевиной и избытком $AgNO_3$; последний оттитровывают 0,033 н. р-ром KJ. Г. Зарубинский

64571. **Строение диальдегида, полученного окислением α-L-метилрамнопиранозида перйодатом.** Голдстейн, Льюис, Смит (The structure of the dialdehyde formed by periodate oxidation of methyl α-L-rhamnopyranoside. Goldstein Irwin J., Lewis

Bertha A., Smith F.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 4, 939—941 (англ.)

Целью настоящей работы является доказательство циклич. структуры моногидрата L′-метокси-L-метилдигликолевого альдегида (I), полученного окислением α-L-метилрамнопиранозида перйодатом (РЖХим, 1958, 18055). Предположено, что обе альдегидные группы образуют с участием молекулы воды 2-метокси-3,5-диокси-6-метил-1,4-диоксан. Наличие образовавшихся при этом двух OH-групп доказано ИК-спектрами, метилированием I до 2,3,5-триметокси-6-метил-1,4-диоксана, т. пл. 73—74,5° (из петр. эф.), $[\alpha]^{22}D$ — 142° (*c* 1; сп.), и получением *бис-п*-нитробензоата I, т. пл. 170,5°, $[\alpha]^{22}D$ +39° (*c* 0,8; хлф.). Отсутствие C = O-групп показано ИК-спектрами. Возможно, что OH-группы находятся в *э*-положении. Предположение,что циклизация является общей р-цией при окислении углеводов перйодатом до диальдегидов, подтверждается величинами уд. вращения исходных метилпиранозидов и различных продуктов их окисления. Г. Зарубинский

64572. Рацемический 2-оксиметил-2,3-дигидро-4Н-пиран, модель углевода. Зелинский, Вербискар, Эйкель (Racemic 2-Hydroxymethyl-2,3-dihydro-4H-pyran, a model corbohydrate. Zelinski Robert Verbiscar Anthony, Eichel Herman J.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 2, 184—186 (англ.)

Исходя из 2-оксиметил-2,3-дигидро-4Н-пирана (I), приготовлена 2,3,4-тридезоксиальдогексоза (II) и ее производные. Восстановлением 2,3-дигидро-4Н-пиран-2-карбоксиальдегида получен I. Выход с $LiAlH_4$ в эфире 61%, с $NaBH_4$ в CH_3OH 62%, т. кип. 92—93°/25 *мм*, 100—103°/47 *мм*, $n^{25}D$ 1,4757, $n^{21}D$ 1,4775, $C(CH_3CO)_2O$ в пиридине I дает ацетильное производное (6-O-ацетил-3,4-дидезоксиглюкаль), выход 54%, т. кип. 101—104°/14 *мм*, $n^{20}D$ 1,4578. I устойчив в нейтр. и щел. среде (р-ция на CO-группу отрицательна). При кипячении, а в кислой среде на холоду, полимеризуется с образованием вязкого сиропа, который не перегоняется без разложения при 1 *мм*. Как в первом, так и во втором случае продукт р-ции с р-ром хлоргидрата 2,4-динитрофенилгидразина в 95%-ном спирте дает 2,4-динитрофенилгидразон 5,6-диоксигексаналя (III), т. пл. 122—123°. Превращение, по-видимому, идет путем гидратации I с образованием равновесной смеси из III и 2-оксиметилтетрагидропиранола-2. К р-ру 0,175 моля I в 100 *мл* абс. спирта прибавляют каплю разб. HCl, через ~16 час. перегоняют над NaOH. Выход смеси 2-этокси-6-оксиметилтетрагидропиранов 68%, т. кип. 90—94°/7 *мм*, 151—154°/98 *мм*, $n^{20}D$ 1,4510. Е. Алексеева

64573. Синтез N-глюкозида норсульфазола (Предварительное сообщение). Крюкова Г. К., Степаненко Б. Н., Сб. научн. работ Моск. фармацевт. ин-т, 1957, 1, 19—22

Разработаны условия синтеза N-глюкозида норсульфазола (I). 1,8 *г* глюкозы, 2,6 *г* норсульфазола, 0,1 *г* NH_4Cl в 10 *мл* спирта кипятят 15—20 мин. Выход неочищ. I 80—85%, т. пл. 145—146° (многократно из сп.). Л. Михайлова

64574. Синтез *п*-хлорфенол-β-D-ксилозида. Степаненко Б. Н., Сердюк О. Г., Сб. научн. работ. Моск. фармацевт. ин-т, 1957, **1**, 5—9

Разработаны условия получения *п*-хлорфенол-β-D-ксилозида (I) из D-тетраацетилксилозы (II). В качестве промежуточного продукта синтезировали *п*-хлорфенол-β-D-триацетилксилозид (III) по известному методу (РЖХим, 1955, 23817), сплавлением 1,59 *г* **II** с 1,59 *г* *п*-хлорфенола в вакууме при 100° в течение 8 мин., катализатор — 0,01 *г* *п*-толуолсульфокислоты. К сплаву прибавлено 7 *мл* спирта. По охлаждении получен **III**, выход 45%, т. пл. 129—130° (из сп.), $[\alpha]^{22}D$ —55,03° (*c* 2,97; бал.). После омыления **III** CH_3ONa (0,5 *г* **III**, 0,2 *мл* 0,1 н. CH_3ONa в 1 *мл* абс. CH_3OH) и отгонки р-рителя выделен **I**, выход 70%, т. пл. 153—154° (из абс. CH_3OH), $[\alpha]^{21,5}D$ —49,01° (*c* 1,826; CH_3OH). Л. Михайлова

64575. Высшие сахара разветвленного строения. Шаффер, Исбелл (Branched-chain higher sugars. Schaffer Robert, Isbell Horace S.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 3, 756—757 (англ.)

Альдольной конденсацией производных моноз с заместителями, препятствующими образованию кетоз и 2,3-ендиолов, получены разветвленные сахара с удвоенным кол-вом углеродных атомов. Уплотнением 6 *г* 5-альдо-1,2-изопропилиден-D-ксилопентафуранозы в 500 *мл* известковой воды (~20°, 20 час.) с 30% выходом получили 9-альдо-4-C-формил-1,2; 8,9-диизопропилиден-L-*ксило*-L-*альтро* (или L-*ксило*-L-*идо*)-ноно-1,4 : 6,9-дифурано-4(1′)-7-пиранозу [I, где $R = C(CH_3)_2$], т. разл. ~235°, $[\alpha]^{24}D$ + 55,6° (*c* 1; вода). Строение I

```
—O — R — O              ————————CHOH — O—        O — R —O
|        |              |                |       |      |
CH———————CH — CHOH — C — CHOH — CH — CH — CH———— CH
|————————O——————————————|         |————O——————————|
                                                        I
```

доказано окислением I до и после гидролиза, ацетилированием I до и после восстановления $NaBH_4$, ИК-спектрами, наконец, снятием одной изопропилиденовой группы с последующим окислением HJO_4. Г. Зарубинский

64576. Нитраты углеводов. Часть IV. Реакции нитратов и сульфонатов с метилатом натрия в метаноле и с некоторыми натриевыми солями. Ханиман, Стенинг (Sugar nitrates. Part IV. Reactions of nitrates and sulphonates with sodium methoxide in methanol and some sodium salts. Honeyman John, Stening Theo. C.), J. Chem. Soc., 1958, Febr., 537—546 (англ.)

Исследовано замещение нитро- и сульфонильных групп в производных сахаров при действии CH_3ONa в метаноле, NaJ, $LiAlH_4$, $NaNO_2$, CH_3COONa. 1,2 : 5,6-дициклогексилиден-3-нитро-D-глюкоза (I) с 1,1—1,5 молями CH_3ONa при кипячении в метаноле за 8—13 час. образует 59—69% 1,2 : 5,6-дициклогексилиден-D-глюкозы (II); из 1,2 : 3,4-диизопропилиден-6-нитро-D-галактозы (III) получается 37% 1,2 : 3,4-диизопропилиден-D-галактозы (IV). В аналогичных условиях из 1,2 : 5,6-дициклогексилиден-3-тозил-D-глюкозы (V) и из 1,2 : 3,4-диизопропилиден-6-тозил-D-галактозы (VI) получено 94% **II** и 90% **IV** соответственно. При замещении нитрогруппы образования метиловых эфиров и непредельных соединений не наблюдается. При действии NaJ в ацетоне (48 час., 100°) из **I** получено 59% **II**, из **III** 55% 1,2 : 3,4-диизопропилиден-6-дезокси-6-йод-D-галактозы. В этих условиях не реагируют **V**, 2,3,4-тритозил-β-метил-L-арабинозид (**VII**), 4,6-бензилиден-3-дезокси-3-йод-α-метил-D-глюкозид. С $LiAlH_4$ из **III** получено 57% **IV**. При кипячении в 80%-ном спирте с $NaNO_2$ из **I** получено 31% **II**; 4,6-бензилиден-3-нитро-α-метил-D-глюкозид (**VIII**) дал 15% 4,6-бензилиден-α-метил-D-глюкозида (**IX**); 4,6-бензилиден-2,3-динитро-α-метил-D-глюкозид (**X**) дал 34% **VIII**; 4,6-бензилиден-2-мезил-3-нитро-α-метил-D-глюкозид 42% 4,6-бензилиден-2-мезил-α-метил-D-глюкозида; 1,2-изопропилиден-3,5-бензилиден-6-нитро-D-глюкоза (**IX**) 34% 1,2-изопропилиден-3,5-бензилиден-D-глюкозы; 2,3,4,6-тетранитро-α-метил-D-глюкозид 49% 2,3,6-тринитро-α-метил-D-глюкозида; строение последнего доказано превращением в 4-метил-β-метил-D-глюкозид и в 2,3,6-тринитро-4-ацетил-β-метил-D-глюкозид (**XII**); 4,6-бензилиден-2,3-диацетил-α-метил-D-глюкозид превращается на 79% в **IX**. За 7 дней **III** реагирует только на 4%. Не изменяются 2,3,4-триацетил-6-нитро-α-метил-D-глюкозид (**XIII**), а также 4,6-бензилиден-2,3-димезил-α-метил-D-глюкозид,

4,6-бензилиден-2,3-дитозил-α-метил-D-глюкозид и **VI.** При кипячении с CH_3COONa в 80%-ном спирте за 5 дней I дает только 3% **II**; из X за 7 дней получено 37% **VIII.** Нитраты синтезированы действием на сахара р-ра дымящей HNO_3 в $(CH_3CO)_2O$, а **XI** и **XIII** действием $AgNO_3$ на р-ры соответствующих йодпроизводных в CH_3CN. Устойчивость нитрогруппы к действию к-т подтверждается получением 2-метил-3-нитро-α-метил-D-глюкозида (**XIV**) из 4,6-бензилиден-2-метил-3-нитро-α-метил-D-глюкозида и 1,2-циклогексилиден-3-нитро-D-глюкозы (**XV**) из I при нагревании с амберлитом IR-120. Получены в-ва (перечисляются в-во, т. пл. в °C, р-ритель для кристаллизации, $[\alpha]D$ в хлф., в скобках *c* и т-ра): I, 83—84, CH_3OH, —22,2 (0,9; 20); **III,** 61, водн. сп., — 59,8 (2,0; 19,8); **VII,** 113—114, сп., +95,6 (0,7; 20); **XI,** 86, CH_3OH, +12,1 (0,6; 22); **XII,** 91, сп.-петр. эф., —; **XIII,** 112,5— 113,5, водн. CH_3OH, +125,8 (1,2; 19); **XIV,** 89—90, —, —; **XV,** 95, CCl_4-вода, —1,0 (1,0; 18); 1,2; 5,6-диизопропилиден-3-нитро-D-глюкоза, сироп, —40,4 (5,5; 21); 2,3; 5,6-диизопропилидиен-1-нитро-D-маннозa, 83,5—84; эф., — (разл. при хранении). Часть III см. РЖХим, 1958, 11404. В. Векслер

64577. **Строение ε-галактана лиственницы. Аспиналл, Херст, Рамстад** (The constitution of larch ε-galactan. Aspinall G. O., Hirst E. L., Ramstad Else), J. Chem. Soc., 1958, Febr., 593—601 (англ.)

Исследован ε-галактан (I) из европейской лиственницы (*Larix decidua*). При полном гидролизе I получено 85% D-галактозы и 12% L-арабинозы. При частичном гидролизе 0,2 н. H_2SO_4 (100°, 3 часа) найдены дисахариды — 6-β-D-галактопиранозил-D-галактоза (**II**), сироп, $[\alpha]^{17}D + 41°$ (*c* 1,18; вода), и 3-β-D-галактопиранозил-D-галактоза (**III**), т. пл. 176—179° (из водн. сп.), $[\alpha]^{18}D + 78° \rightarrow + 62°$ (*c* 0,51; вода), а также трисахариды, предположительно, D-галактопиранозил-(1 → 6)-галактопиранозил-(1→6)-D-галактоза, т. пл. 157—160° (из водн. сп.), $[\alpha]^{18}D + 16°$ (*c* 0,38; вода), 3,6-дигалактопиранозилгалактоза и галактопиранозил-(1 → 6)-D-галактопиранозил-(1 → 3)-галактоза. Строение **II** и **III** доказано метилированием. При исчерпывающем метилировании I и последующем гидролизе найдены: 2,3,4,6-тетраметил-D-галактоза, 2,3,4-триметил-D-галактоза (**IV**) и 2,4-диметил-D-галактоза (**V**), примерно в равных кол-вах и, кроме того, в небольшом кол-ве 2,4,6-триметил-D-галактоза, 2-метил-D-галактоза, 2,3,4-триметил-L-арабиноза и 2,5-диметил-L-арабиноза. Из **IV** и **V** действием KBH_4 получены 2,3,4-триметил-D-дульцит, т. пл. 119° (из сп.-петр. эф.), $[\alpha]^{20}D + 6°$ (*c* 0,8; вода), и 2,4-диметил-D-дульцит, т. пл. 133—134°, $[\alpha]^{20}D + 16°$ (*c* 0,3; вода). На основании полученных данных принимается, что I представляет собой сильно разветвленный арабогалактан, основа которого построена из остатков β-D-галактопиранозы, связанных в положении 1,3, большинство из которых имеет боковые цепи, построенные из двух остатков β-D-галактопиранозы, соединенных в положении 1,6. L-арабиноза находится главным образом в виде 3-β-L-арабопиранозил-L-арабофуранозильных боковых цепей. Предыдущее сообщение см. J. Chem. Soc., 1948, 774. В. Векслер

64578. **О защите гидроксильной группы в оптически активных спиртах. Больман, Физ** (Über den Schutz von Hydroxylgruppen in optisch aktiven Alkoholen. Bohlmann Ferdinand, Viehe Heinz-Gunther), Abhandl. Braunschweig. wiss. Ges., 1957, 9, 167—169 (нем.; рез. англ.)

Описан способ защиты OH-группы в оптически активных спиртах путем образования соответствующих ацеталей. Тетрагидропираниловый эфир L-ментола (I) и метил-L-ментилацетальдегидацеталь (**II**) дают при алкоголизе исходный оптически активный L-ментол (III) без рацемизации. Рассмотрен возможный механизм расщепления. К охлажд. смеси 5 *г* **III**, 30 *мл* абс. эфира, 5 *г* дигидропирана прибавляют каплю $POCl_3$, кипятят 30 мин., и получают **I**, выход 95%, т. кип. 90°/0,3 *мм* (т-ра бани). Смесь 4 *г* **I**, 30 *мл* CH_3OH, 50 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ кипятят 30 мин. и получают **III**, выход 90%, т. кип. 115°/12 *мм* (т-ра бани), $[\alpha]^{20}D$ —49,5°. Смесь 10 *г* **III**, 200 *мл* метилвинилового эфира 0,5 *г* $(CH_3COO)_2Hg$ кипятят 24 часа и получают **II**, выход 85%, т. кип. 55—60°/0,04 *мм*, 5 *г* **II**, 50 *мл* CH_3OH, 0,3 *г* $(CH_3COO)_2Hg$ нагревают 12 час. и получают **III**, выход 80%. С. Ананченко

64579. **О гидрировании окисей терпеновых углеводородов и изучении его стереохимической направленности. Нопинен и тетрагидромирцен. Кергомар, Жене** (Sur l'hydrogénation des époxydes de carbures terpéniques (suite: nopinène et tétrahydromyrcène) et son étude stérique. Kergomard A., Geneix M. Th., m-lle), Bull. Soc. chim. France, 1958, № 3, 397—399 (франц.)

Гидрирование окиси нопинена (**I**) и окиси тетрагидромирцена (**II**) со скелетными Ni приводит к изомиртанолу (**III**) и 3,7-диметилоктанолу-2 (**IV**) соответственно. Приведены константы следующих в-в: **I**, т. кип. 79—81°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4770, d^{20}_{20} 0,9702, α_j— 1,5°; **III**, т. кип. 112—114°/13 *мм*, $n^{21}D$ 1,4880, α_j— 14,8°; ацетат **III**, т. кип. 111—113°/11 *мм*, $n^{18}D$ 1,4688, α_j— 9,8°; кислый фталат **III**, т. пл. 122—123°, $(\alpha)_j$— 4,8°; тетрагидромирцен, т. кип. 51—54°/13 *мм*, $n^{21}D$ 1,4250, d^{20}_{20} 0,742; **II**, т. кип. 72—74°/13 *мм*, $n^{25}D$ 1,4207, d^{25}_{20} 0,821; **IV**, т. кип. 90—92°/13 *мм*, $n^{27}D$ 1,4322, d^{27}_{20} 0,827; ацетат **IV**, т. кип. 95—97°/12 *мм*, $n^{27}D$ 1,4216; 3,7-диметилоктанон-2, т. кип. 77—80°/12 *мм*, $n^{31}D$ 1,4175, d^{31}_{20} 0,815. Полученные результаты рассмотрены с учетом конформационных представлений. Л. Бергельсон

64580. **Новые аспекты синтезов соединений с мостиками. Альдер** (Neue Aspekte über die Darstellung von Verbindungen mit Brücken. Alder Kurt), Suomen kem., 1958, 31, № 1, B71—B77 (нем.)

Обзор работ по синтезу мостиковых соединений методом диеновой конденсации. Библ. 27 назв. Г. Сегаль

64581. **Получение β-фенхокамфорона. Маттинен** (Über die Darstellung von β-Fenchocamphoron. Mattinen Veijo), Suomen kem., 1958, **31,** № 1, B110—B111 (нем.)

β-Фенхокамфорон (**I**), т. пл. 62—63°, $[\alpha]^{20}D$ +5,22 — — +5,26° (*c* 10; сп.), синтезирован двумя путями из смеси (1 : 1) α- и циклофенхенов (смесь **II**), полученной разложением ксантогената 1-α-фенхола. а) **II** превращает (Toivonen и др., J. prakt. Chem. NF, 1941, **159,** 70) в α-β-дифенхен, т. пл. 82,5—83°, $[\alpha]^{20}D$ +68,5 — 68,9°, (*c* 10; бзл.). Последний озонируют в смеси лед. CH_3COOH и петр. эфира при 6—9°, озонид разлагают нагреванием или восстанавливают Zn-пылью; **I** отгоняют с паром и очищают через семикарбазон, т. пл. 205—206°. б) **II** превращают в 1-α-изофенхилацетат (Wallach O. Liebigs Ann. Chem., 1908, **362,** 191), последний омыляют и 1-α-изофенхол очищают через бензоат; полученный спирт, т. пл. 61—61,5°, $[\alpha]^{20}D$ —26,53° (*c* 10; сп.), действием PCl_5 превращают в изофенхилхлорид, который при обработке *о*-толуидином дает смесь фенхенов; при разгонке последней выделен *d*-β-фенхен, т. кип. 156,8—157,1°/760 *мм*, $n^{20}D$ 1,46958—1,46985, d_4^{20} 0,8616—0,8621, $[\alpha]^{20}D$ +84,91 — 83,56°, озонолизом которого получен **I**. В. Черкаев

64582. **Ментофуран и его самоокисление. Винхаус, Деслер** (Über Menthofuran und seine Autoxydation. Wienhaus Heinrich, Dässler Hans Günter), Chem. Ber., 1958, **91,** № 2, 260—266 (нем.)

Полярографически установлено, что при самоокисле-

нии ментофурана (I) образуется перекись, которая превращается затем в оксилактон (II). Последний в отличие от I восстанавливается на капельном каломельном электроде и дает потенциал полуволны —1,62 *в*. Найдено, что в циклогексане I адсорбирует O_2 медленнее, чем в лед. CH_3COOH, но быстрее, чем без р-рителя; d^{20} и $n^{20}D$ мятного масла, содержащего I, при окислении в темноте увеличиваются меньше, чем при окислении на свету, а $\alpha^{20}D$ при этом уменьшается. I дает (72 часа при 20°) аддукт с *n*-бензохиноном [т. пл. 138° (из петр. эф.)], с $CH_2{=}CHCHO$ [т. кип. 118°/23 *мм*, 190° (разл.); динитрофенилгидразон, т. пл. 121—123°)] и с $CH_3CH{=}CHCHO$ (т. кип. 161°/11 *мм*). С. Кустова

64583. Новый синтез ментофурана. Фритель, Фетизон (A new synthesis of menthofuran. Fritel H., Fetizon M.), J. Organ. Chem., 1958, **23**, № 3, 481 (англ.)

Описано получение ментофурана (I) путем циклогидратации окиси, полученной из изопулегона (II), и тем самым еще раз подтверждена гипотеза о биосинтезе I через II. Смесь 0,04 моля надбензойной к-ты, $CHCl_3$ и 4,32 *г* II оставили на 14 час. при 0°; полученное после обработки масло кипятили 10 мин. со смесью 20 *мл* воды, 20 *мл* CH_3OH и 1 *мл* H_2SO_4 и получили 0,55 *г* (13%) I, т. кип. 97—98°/22 *мм*, $n^{22}D$ 1,4805. Если циклогидратацию проводить при 20° (14 час.), то выход I падает до 5%; аддукт I с малеиновым ангидридом, т. пл. 134°. С. Ананченко

64584. Некоторые аспекты химии сесквитерпеноидов. Бартон (Some aspects of sesquiterpenoid chemistry. Barton D. H. R.), Proc. Chem. Soc., 1958, March, 61—66 (англ.)

Обзор. Библ. 25 назв.

64585. О терпенах. LXXXII. Строение акорона. Сикора, Героут, Плива, Шорм (O terpenech. LXXXII. Konstituce akoronu. Sýkora Vladimír, Herout Vlastimil, Plíva Josef, Šorm František), Chem. listy, 1957, **51**, № 9, 1704—1712 (чешск.)

Показано, что акорон (I) (Šorm F., Herout V., Collection, 1948, 13, 177) представляет собой 1-изопропил-4,7-диметилспиро-[4,5]-декандион-2,6. I через монотиоэтиленкеталь превращен в акоранон (II), содержащий по данным ИК-спектра кетогруппу в 5-членном цикле (полоса поглощения при 1737 $см^{-1}$). Окислением формилакоранона (III) получена дикарбоновая к-та (IV). Каталитич. восстановление I приводит к кетоспирту (V), образующему при дегидратации акоренон (VI) с CO-группой в 5-членном кольце. При дегидрировании с S VI дает продукт, в ИК-спектре которого обнаружены полосы при 1714 $см^{-1}$ (CO-группа в 6-членном кольце) и 1514 $см^{-1}$ (ароматич. система). Таким образом, дегидрирование сопровождается расширением 5-членного кольца, откуда следует, что один из C-атомов, общих для 5- и 6-членного циклов, является четвертичным. При дегидрировании IV получены 1-метил-4-этилбензол (VII), 1-метил-4-изобутилбензол (VIII), пропионовая к-та (IX) и изовалериановая к-та (X). Монобензилиденовое производное I дает при озонировании кетоангидрид (XI). При пиролизе Ba-соли дикарбоновой к-ты (XII), полученной из XI, выделены IX, X и два кетона: $C_9H_{16}O$ (XIII) и $C_{11}H_{20}O$ (XIV), углеродный скелет которых был определен превращением в VII и VIII. Восстановлением I и изоакорона (XV) с $LiAlH_4$ получен акордиол (XVI) и изоакордиол (XVII). Дегидратация XVI и XVII и последующее дегидрирование привели соответственно к кадалену (XVIII) и 1,7-диметил-4-изопропилнафталину (XIX). Перегонкой эфирного масла (10 *кг*) на колонке (40 теоретических тарелок) получена фракция с т. кип. 140—170°/1 *мм*, из которой после разбавления петр. эфиром выпали XV (58 *кг*), т. пл. 97—98° (из петр. эф.), $[\alpha]^{20}D$ —90,4° (*c* 2,28; сп.), и неоакорон (66 *г*), т. пл. 83—84° (из петр. эф.-бзл.), $[\alpha]^{20}D$ +126,9° (*c* 2,90; сп.) (все т-ры плавления исправлены); из маточного р-ра после размешивания со спирт. KOH и извлечением нейтр. части эфиром получен I (36 *г*), т. пл. 98,5—99° (из петр. эф.-бзл., 10: 1), $[\alpha]^{20}D$ +143,9° (*c* 2,3; сп.). 4,7 *г* V (см. Šorm F., Herout V., Collect. czechoslow. chem. Commun., 1949, **14**, 723) дали при дегидратации с фталевым ангидридом (260—280°, 1 час) VI, выход 2,84 *г*, т. кип. 147—151°/13 *мм*. Дегидрированием 1,65 *г* VI с S (0,63 *г*) (3 часа, 220—230°) и хроматографированием продукта р-ции на Al_2O_3 получено 0,55 *г* в-ва с т. кип. 140—160° (т-ра бани)/13 *мм*. Из I (2,7 *г*) действием этандитиола (2,65 *г*) и эфирата BF_3 (3 *мл*) получен монотиоэтиленкеталь I (Ia), т. пл. 77—78,5°, $[\alpha]^{20}D$ +111,6° (*c* 4,42; сп.); из маточных р-ров путем хроматографирования на Al_2O_3 (вымывают C_6H_6) выделен бистиоэтиленкеталь I, т. пл. 95—97° (из петр. эф.), $[\alpha]^{20}D$ ±0° (*c* 2,3). Из 4,6 *г* Ia кипячением со скелетным Ni в диоксане (10 час.) получен II, выход 2,9 *г*, т. кип. 151—154°/15 *мм*, $[\alpha]^{20}D$ +47,0° (*c* 2,2; хлф), $n^{20}D$ 1,4857, d_4^{20} 0,9539. Действием CH_3ONa (из 1,4 *г* Na) и $HCOOC_2H_5$ (2,6 *г*) на II (2,7 *г*) в C_6H_6 (20 *мл*) (20°, 40 час., атмосфера N_2) синтезирован V, выход 2,6 *г*, т. кип. 110—114°/0,04 *мм*, 142—147°/2,5 *мм*, $[\alpha]^{18,5}D$ +29,6° (*c* 3,17 хлф.). К р-ру III (5,7 *г*) и KOH (11,4 *г*) в CH_3OH (225 *мл*) прибавлена 30%-ная H_2O_2 (225 *мл*), смесь кипятили 50 мин. и выделили IV (5,2 *г*) (не кристаллизуется); диметиловый эфир IV, т. кип. 120—126/0,05 *мм*. При дегидрировании с 5%-ным Pd/C (310—330°, 3—9 час.) IV дает смесь VII и VIII, т. кип. 70—95° (т-ра бани)/15 *мм*, d_4^{20} 0,8529. Бензилиденакорон (т. пл. 181—184°, 15 *г*) озонировали в CH_3COOH (225 *мл*) и этилацетате (75 *мл*), затем смесь нагревали с водой (60 *мл*) 20 мин. на водяной бане. Кристаллизацией из эфира получили XI, т. пл. 126,5—127,5° (из изопропилового эф.). Кислый монометиловый эфир, $C_{16}H_{26}O_5$, т. пл. 144,5° (из этилацетата-петр. эф.); диметиловый эфир, $C_{17}H_{28}O_5$, т. пл. 110° (из изопропилового эф.). Из XI (42 *г*) действием $Ba(OH)_2$ (51,5 *г*) при 70—90° в водн. р-ре получена Ba-соль $C_{15}H_{22}O_5Ba \cdot H_2O$, при пиролизе которой при 320—370° в атмосфере CO_2 были выделены IX и X в виде *n*-бромфенациловых эфиров и смесь ненасыщ. кетонов (17,9 *г*). Последнюю гидрировали в CH_3OH (30 *мл*) над 5%-ным $Pd/SrCO_3$ (1,5 *г*) и разгонкой на колонке выделили XIII (4,3 *г*), т. кип. 73—78°/10 *мм*; семикарбазон, т. пл. 152—154° (из 70%-ного сп.); XIV, выход 2,7 *г*, т. кип. 97—102°/10 *мм*; семикарбазон, т. пл. 172° (из 90%-ного сп.). XIII (1,03 *г*) восстанавливают $LiAlH_4$ (0,55 *г*) в эфире (20 *мл*) (кипячение 10 мин.), продукт р-ции (т. кип. 93—95°/14 *мм*, 0,94 *г*) дегидратируют нагреванием с фталевым ангидридом (40 мин., 270—280°). Хроматографированием на Al_2O_3 выделяют продукт (т. кип. 80—90° (т-ра бани)/62 *мм*, 0,57 *г*), который дегидрируют с 0,37 *г* S (8 час., 220—250°) и хроматографируют на Al_2O_3; получают VII, выход 0,17 *г*, т. кип. 70—80° (т-ра бани)/35 *мм*, $n^{20}D$ 1,4953, d_4^{20} 0,8585. Аналогично XIV (1 *г*) восстанавливают до продукта с т. кип. 108—113°/13 *мм* (0,95 *г*), который при дегидратации дает продукт с

т. кип. 107—117° (т-ра бани)/57 *мм* (0,62 *г*); дегидрированием последнего получен **VIII**, т. кип. 80—90° (т-ра бани)/13 *мм*, 0,17, $n^{20}D$ 1,4880, d_4^{20} 0,8523. Для сравнения синтезирован **X**: из 4-метилциклогексанона (2,2 *г*) кипячением с изобутиллитием (из 1,9 *г* Li и 18 *мл* хлористого изобутила) в петр. эфире 1 час получен 1-метил-4-изобутилциклогексанол-4, выход 2,85 *г*, т. кип. 90—101°/11 *мм*. Дегидратацией 2,62 *г* последнего с 85%-ной HCOOH (100°, 1 час) получено 2,05 *г* углеводорода с т. кип. 64—69/12 *мм*, дегидрированием которого (1 *г*) при помощи 0,47 *г* S (200—250°, 8 час.) синтезирован **VIII**. Восстановлением **XV** (20 *г*) с $LiAlH_4$ (9,2 *г*) в эфире (кипячение, 15 мин.) получен продукт с т. пл. 90—110° (выход 19,5 *г*), дегидратация которого (30 *г* фталевого ангидрида, 230—235°, 1 час) привела к изоакордиену, т. кип. 116—118°/12 *мм* (7,2 *г*). Дегидрированием последнего (6,7 *г*) с S (3,1 *г*) 4 часа при 190—250° получен **XIX**, выход 0,15 *г*, т. пл. 59,5°; пикрат, т. пл. 86—87°. Сообщение LXXXI см. РЖХим, 1958, 57552. L. Novotný

64586. **О терпенах. LXXXIII. Строение лазерпитина.** **Голуб, Героут, Шорм** (O terpenech. LXXXIII. Konstituce laserpitinu. **Holub Miroclav, Herout Vlastimil, Šorm František**), Chem. listy, 1957, 51, № 9, 1713—1724 (чешск.)

Для лазерпитина (I), выделенного из корня растения *Laserpitium latifolium* L. предложено строение 2,7-α-диметилкротоната 3,5-диметил-8-изопропилдекалинтетраол-2,3,7,8-она-1. Из 6 *г* дигидролазерола (II) (см. РЖХим, 1954, 44683) при 130—150° перегонкой с 56%-ной HJ (60 *мл*), перегонкой в вакууме при 115—130°/20 *мм*, хроматографированием на Al_2O_3 в петр. эфире и перколяцией на силикагеле (вытесняют бензиловым спиртом) получен продукт (350 *мг*), $n^{20}D$ 1,5030, d_4^{20} 0,9505. Последний гидрированием в спирте в присутствии спирт. KOH и 5%-ного $Pd/SrCO_3$ (1 *г*), перегонкой (118—126°/20 *мм*), дегидрогенизацией с 50 *мг* (180—220°, 4 часа), хроматографированием на Al_2O_3 в петр. эфире и очисткой через пикрат, т. пл. 92° (из сп.), превращен в 1,7-диметил-4-изопропилнафталин (120 *мг*), т. пл. 60° (из сп.); стифнат, т. пл. 124° (из сп.). При окислении II (2 *г*) с $HJO_4 \cdot 2H_2O$ (4,4 *г*) в 0,5 *л* воды (20°, 2 дня) образовалась HCOOH. Омылением I (2 *г*) 5%-ным метанольным KOH (20°, 1 час) получен лазерол (III), выход 79%, т. пл. 190° (из этилацетата). Окислением III (1 *г*) с CrO_3 в пиридине (20°, 24 часа) синтезирован лазерон, т. пл. 180—181° (из этилацетата). Из 0,5 *г* III действием $ClCOOC_2H_5$ (1 *мл*) в диоксане (5 *мл*) и пиридине (0,8 *мл*) (20°, 4 часа) и кипячением 30 мин. с 2%-ной HCl (13 *мл*) превращен в моно-O-карбоэтоксилазерол, т. пл. 144° (из ацетона), который (0,7 *г*) при окислении CrO_3 (1 *г*) в пиридине (20 *мл*) (30°, 24 часа) дал моно-O-карбэтоксидикетон $C_{18}H_{26}O_7$, т. пл. 98—99° (из эф.-петр. эф). Дегидратацией I (1 *г*) с $SOCl_2$ (12 *мл*) в пиридине (15°, 10 мин.) получен ненасыщ. оксикетодиэфир $C_{25}H_{36}O_6$ (**IV**), выход 0,7 *г*, т. пл. 110°. Гидрированием **IV** (169 *мг*) над Pt (из PtO_2) в лед. CH_3COOH и хроматографированием продукта р-ции на нейтр. Al_2O_3 в эфире получен насыщ. оксикетодиэфир $C_{25}H_{42}O_6$ (**V**), т. кип. 155—165°/0,5 *мм*, который (1 *г*) при восстановлении $LiAlH_4$ дал тетрол $C_{15}H_{28}O_4$ (**VI**), выход 600 *мг*, т. пл. 165—167° (из этилацетата). Восстановлением **IV** (2 *г*) $LiAlH_4$ синтезирован ненасыщ. тетрол $C_{15}H_{26}O_4$ (**VII**), т. пл. 177° (из этилацетата), выход 1,1 *г*, который при гидрировании (как **IV** и **V**) дал **VI**. Дегидратацией I (4 *г*) с $SOCl_2$ (8 *мл*) в пиридине (80°, 10 мин.) и хроматографированием продукта р-ции (3,5 *г*) на нейтр. Al_2O_3 в петр. эфире получен ненасыщ. кетодиэфир $C_{25}H_{34}O_5$ (**VIII**), т. кип. 183—185°/1,5 *мм*. Восстановлением **VIII** (1 *г*) $LiAlH_4$ (как **V** и **VI**) синтезирован ненасыщ. триол $C_{15}H_{24}O_3$ (**IX**), выход 0,6 *г*, т. пл. 171—172° (из этилацетата), который (120 *мг*) при гидрировании над Pt (из PtO_2) дал насыщ. триол $C_{15}H_{28}O_3$ (**X**), выход 87 *мг* т. пл. 162° (из этилацетата). Гидрирование **VIII** (6,5 *г*) над Pt (из PtO_2) привело к насыщ. кетодиэфиру, т. кип. 147—151°/1 *мм*, выход 6,1 *г*, который (5,5 *г*) при восстановлении $LiAlH_4$ дал стереоизомер **X**, т. пл. 212—213° (из этилацетата). Окислением **X** (2,9 *г*) CrO_3 (4,5 *г*) в лед. CH_3COOH (5°, 24 часа) получена лактонкарбоновая к-та $C_{15}H_{24}O_4$, т. пл. 123—124° (из петр. эф.); метиловый эфир, т. пл. 79—80°. Окислением **X** (1 *г*) CrO_3 (1,5 *г*) в лед. CH_3COOH (40 *мл*) и воде (1 *мл*) (20°, 24 часа), действием на продукт р-ции эфирного р-ра CH_2N_2 и хроматографированием на нейтр. Al_2O_3 в петр. эфире получен диметиловый эфир кетодикарбоновой к-ты $C_{17}H_{28}O_5$, выход 150 *мг*. Дегидратацией тетрагидролазерпитина (**XI**) (2 *г*) (см. ссылку выше) $SOCl_2$ (10 *мл*) в пиридине (30 *мл*) при 15° и хроматографированием продукта р-ции на нейтр. Al_2O_3 получен ненасыщ. оксикетодиэфир $C_{25}H_{40}O_6$ (**XII**), т. кип. 134—142°/0,3 *мм*, выход 1,8 *г*, который (1 *г*) при восстановлении $LiAlH_4$ (как **V**) дал **VII**, т. пл. 183—184°. Дегидратацией **XI** (2,5 *г*) $SOCl_2$ (5 *мл*) при 80° в пиридине синтезирован ненасыщ. кетодиэфир $C_{25}H_{38}O_5$, выход 1,7 *г*, т. пл. 75° (из сп.), который при восстановлении $LiAlH_4$ дал **IX**, выход 0,65 *г*. **XI** не удалось окислить CrO_3 в лед. CH_3COOH или в пиридине. Приведены данные об ИК-спектрах **III**, **IV**, **VIII** и **XII**. L. Novotný

64587. **О терпенах. LXXXIV. О строении арктиопикрина — сесквитерпенового лактона, выделенного из** *Arcitium minus* Bernh. **Сухий, Горак, Героут, Шорм** (Über Terpene. LXXXIV. Über die Struktur des Arctiopikrin — des Segquiterpenlacton aus *Arcitium minus* Bernch. **Suchý M., Horák M., Herout V., Šorm F.**), Croat. chem. acta, 1957, 29, № 3—4, 247—254 (нем.; рез. сербо-хорв.)

Установлено, что арктиопикрин (I) (РЖХим, 1957, 54490) имеет ф-лу (II) или (III). Омылением продуктов гидрогенолиза I (см. ссылку выше) получены β-оксиизомасляная к-та, наряду с оксилактоном (**IV**) и его стереоизомером (**IVa**), дающими при окислении стереоизомерные кетолактоны (**V**) и (**VI**). Тиокеталь **VI** (**VII**) обессериванием посредством скелетного Ni переведен в лактон (**VIII**), восстановленный с помощью $LiAlH_4$ в диол (**IX**). Окисление монобензоата **IX** (**X**) посредством CrO_3 привело к бензоату оксикетона (**XI**). Омылением в-в **C** (**XII**) и **D** (**XIII**) (см. ссылку выше) получены стереоизомерные тетрагидроарктиолиды (**XIV**) и (**XV**). Окисление **XV** приводит к оксикетолактону (**XVI**), переходящему при дегидратации в непредельный кетолактон (**XVII**). При хроматографировании **XI** частично дегидратируется в оксилактон, дающий при окислении **XVII**. При озонировании **I** выделен CH_2O. Дегидрирование **XII** с Se (320°, 1 час) приводит к S- и Se-хамазулену и S- и Se-квайазулену (идентифицированы хроматографированием на бумаге). При перегонке **I** с Zn-пылью выделен хамазулен (**XVIII**) наряду со смесью неидентифицированных амилнафталинов. **IV** имеет т. пл. 123° [из (*изо*-$C_3H_7)_2O$], $[\alpha]^{20}D$ +4,6° (*c* 1,3). 21 *мг* **IV** окисляют CrO_3 (12 *мг*) в 4 *мл* CH_3COOH (20°, 24 часа); получают **V**, т. пл. 90°. В тех же условиях из **IVa** синтезируют **VI**, т. пл. 135° [из (*изо*-$C_3H_7)_2O$], $[\alpha]^{20}D$ —2,3° (*c* 2,3); семикарбазон, т. пл. 220° (из сп.). Смесь 250 *мг* **VI**, 750 *мг* этандитиола и 1 *мл* эфирн. р-ра BF_3 выдерживают 15 мин. при 20°, добавляют конц. водн. р-р K_2CO_3, эфиром извлекают **VII**, выход 250 *мг*, т. пл. 146° [из (*изо*-$C_3H_7)_2O$]. 250 *мг* **VII** кипятят 6 час. со скелетным Ni в диоксане, фильтруют, из фильтрата перегонкой выделяют **VIII**, т. кип. 160°/10 *мм*, $[\alpha]^{20}D$ +26° (*c* 0,85). 450 *мг* **VIII** восстанавливают $LiAlH_4$ (400 *мг*) в тетрагидрофуране (кипячение 1,5 часа) до **IX**, т. пл. 117°, $[\alpha]^{20}D$ +4°

(*с* 2,5). Смесь 450 *мг* **IX**, 450 *мг* C_6H_5COCl и 7 *мл* пиридина нагревают 20 мин. при 100°, продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3. Смесью петр. эфир-C_6H_6 (1 : 4) вымывают X, выход 320 *мг*, т. пл. 89° [из (*изо*-C_3H_7)$_2$O-ацетона]. Р-р 320 *мг* **X**, и 71 *мг* CrO_3 в лед. CH_3COOH нагревают 1 час при 60°, продукт р-ции перегоняют и хроматографируют на Al_2O_3. Смесью петр. эфир-C_6H_6 (7 : 3) вымывают **XI**, выход 0,2 *г*, т. кип. 200°/1 *мм*.

II, III R = COCH (CH_3) CH_2OH; **IV** R = H, R′ = OH, R″ = H; **V** R = H, R′ + R″ = O; **VII** R = H, R′ + R″ = — SCH_2CH_2S —; **VIII** R = R′ = R″ = H; **IX** R′ = R″ = H, R′ = OH; **X** R = C_6H_5CO, R′ = OH, R″ = H; **XI** R = C_6H_5CO, R′ + R″ = O; **XII** R = OH, R′ = = $OCOCH(CH_3)_2CH_2OH$, R″ = H; **XIV, XV** R = R′ = OH, R″ = H **XVI** R = OH, R′ + R″ = O

Щел. омылением **XIII** получают **XV**, т. пл. 145° [из (*изо*-C_3H_7)$_2$O], $[\alpha]^{20}D$ +52° (*с* 0,52). Окислением **XV** (как **IV**) синтезируют **XVI**, т. пл. 138° [из (*изо*-C_3H_7)$_2$O]. В тех же условиях **XIV** дает стереоизомер **XVI**, т. пл. 157° [из (*изо*-C_3H_7)$_2$O]. Смесь 10 *г* **I**, 30 *г* Zn-пыли и 10 *г* CaO подвергают перегонке, дистиллят хроматографируют (в петр. эф.) на Al_2O_3. Конц. HCl из элюата извлекают **XVIII**; тринитробензолат, т. пл. 132° (из сп.). $[\alpha]D$ определены в $CHCl_3$. Приведены данные об ИК-спектрах **V, VI, VIII, XI, XIV, XVI**.

Л. Бергельсон

64588. Сесквитерпены и азулены. Сообщение 123. Превращение элемола в эйдесман. Викки, Кальвода, Егер (Zur Kenntnis der Sesquiterpene und Azulene. 123. Mitteilung. Überführung von Elemol in Eudesman. Wicki W., Kalvoda J., Jeger O.), Croat. chem. acta, 1957, 29, № 3—4, 263—268 (нем.; рез. сербо-хорв.)

Пиролиз бензоата и *п*-нитробензоата элемола (**I**, спирт) приводит к смеси углеводородов $C_{15}H_{24}$ (**II**), переходящей при каталитич. гидрировании в эйдесман (**III**). Тем же самым установлена эксперим. связь **I** с β-эйдесмолом. **II** образуется также при нагревании **I** или β-элемена (**IV**) с C_6H_5COOH или n-$NO_2C_6H_4COOH$. 5,5 *г* *п*-нитробензоата **I** нагревают 4 часа при 190—200°, нейтр. продукт р-ции хроматографируют в петр. эфире на Al_2O_3. Тем же р-рителем вымывают **II**, выход 2,35 *г*, т. кип. 121—126°/9 *мм*, $[\alpha]D$ +24° (*с* 1,14; хлф.), $n^{24}D$ 1,5068, d_4^{24} 0,9193. В тех же условиях 2,74 *г* бензоата **I** дают 0,7 *г* **II**. Смесь 259 *мг* **IV** и 212 *мг* *п*-$NO_2C_6H_4$-COOH нагревают в открытом сосуде 3 часа при 180—200°, получают **II**, выход 151 *мг*. В тех же условиях 806 *мг* **I** и 605 *мг* *п*-$NO_2C_6H_4COOH$ дают 440 *мг* **II**. 1,01 *г* **I** нагревают, как указано выше. Хроматографированием продукта р-ции на Al_2O_3 выделяют 0,5 *г* неизмененного **I**. 199 *мг* **II** гидрируют с PtO_2 (100 *мг*) в 14 *мл* лед. CH_3COOH до поглощения 2,1 моля H_2, продукт р-ции хроматографируют в петр. эфире на Al_2O_3. Тем же р-рителем вымывают **III**, выход 172 *мг*, т. кип. 59—62°/0,01 *мм*, $[\alpha]D$ +16° (*с* 0,91; хлф.), $n^{24}D$ 1,4794. Приведены данные об ИК-спектрах **II, III** и **IV**. Сообщение 122 см. РЖХим, 1958, 7326.

Л. Бергельсон

64589. Изучение сесквитерпенов. Часть XV. Синтез 4-изопропил-6-метокситетралона-1. Кришна-Рао, Дев (Studies in secquiterpenes. Part 15. Synthesis of 4-*iso* propyl-6-methoxytetralone-1. Krishna Rao G. S., Dev Sukh), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 4, 255—265 (англ.)

Описано получение 4-изопропил-6-метокситетралона-1 (**I**) — промежуточного соединения для синтеза кадинена. Циклизацией γ-(*п*-метоксифенил)-масляной к-ты (**II**) посредством полифосфорной к-ты получают 7-метокситетралон-1 (**III**), который при конденсации с этиловым эфиром α-бромпропионовой (**IV**) к-ты по Реформатскому дает этиловый эфир α-(1-окси-7-метокси-1,2,3,4-тетрагидронафтил-1)-пропионовой к-ты (**V**). Дегидратация **V** приводит к этиловому эфиру (**VI**) α-(7-метокси-3,4-дигидронафтил-1)-пропионовой к-ты (**VIa**), переходящему при каталитич. гидрировании и последующем восстановлении по Буво — Блану или посредством $LiAlH_4$ в β-(7-метокси-1,2,3,4-тетрагидронафтил-1)-*н*-пропанол (**VII**). Дегидратацией **VII** получают 1-изопропенил-7-метокси-1,2,3,4-тетрагидронафталин (**VIII**), который каталитич. гидрированием переводят в 1-изопропил-7-метокси-1,2,3,4-тетрагидронафталин (**IX**). Окисление **IX** приводит к **I**. При р-ции **III** с *изо*-C_3H_7MgBr и последующей дегидратации образуется 7-метокси-3,4-дигидронафталин (**X**). **III** не конденсируется с *изо*-C_3H_7MgJ или *изо*-C_3H_7Li. При обработке 20%-ной HCOOH **V** не дегидратируется, а переходит в **III**. К смеси 108 *г* анизола, 110 *г* $(CH_3CO)_2O$ и 500 *г* $C_6H_5NO_2$ добавляют при охлаждении за 1,5 часа 293 *г* $AlCl_3$, перемешивают 3 часа при 0°, выдерживают 12 час. и перемешивают 6 час. при 25°. После обработки выделяют β-(*п*-анизоил)-пропионовую к-ту (**XI**), выход 91 *г*, т. пл. 144—147°. Смесь 140 *г* **XI**, Zn-амальгамы (из 175 *г* Zn и 17,5 *г* $HgCl_2$) и 1200 *мл* конц. HCl кипятят 5 час., добавляя порциями 280 *мл* конц. HCl. Получают **II**, выход 92%, т. кип. 161—163°/1 *мм*, т. пл. 61—62°. 270 *г* P_2O_5 и 116 *мл* H_3PO_4 (*d* 1,75) нагревают 1 час при 80°, добавляют сразу 90 *г* расплавленной **II**, перемешивают 5 мин. и выдерживают 25 мин. при 80°, добавляют лед, эфиром извлекают **III**, выход 88%, т. кип. 130—132°/0,5 *мм*, т. пл. 66—67°; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 278° (разл.). 8,8 *г* **III** в 50 *мл* эфира добавляют к эфирному р-ру *изо*-C_3H_7MgBr (из 1,55 *г* Mg и 8 *г* *изо*-C_3H_7Br), смесь выдерживают 12 час., кипятят 1,5 часа. 8 *г* продукта р-ции (содержит, судя по выходу ДНФГ, 34% **III**) добавляют (160—170°, 1 час) к 0,5 *г* $KHSO_4$ и перегоняют при 1 *мм*. Разгонкой дистиллята получают фракцию, содержащую **X**, выход 0,6 *г*, т. кип. 93—95°/1 *мм*, $n^{30}D$ 1,5745, и 2,7 *г* смеси **III** и 7-метокситетралола-1, т. кип. 106—120°/2 *мм*. **X** идентифицирован гидрированием с $Pd/CaCO_3$ до 7-метокситетралина и окислением последнего до 6-метокситетралона-1. 56 *г* **III** и 25,5 *г* Zn в 200 *мл* C_6H_6 кипятят с отгонкой 50 *мл* р-рителя, к остатку прибавляют 15 *г* **IV** в 100 *мл* эфира, кристаллик J и затем еще 60,6 *г* **IV**. Смесь кипятят до растворения Zn (6—15 час.), затем еще 2 часа и получают **V**, выход 91,8 *г* (при перегонке переходит в **III**). 91,8 *г* **V** дегидратируют 90%-ной HCOOH (100°, 1 час) в **VI**, выход 93%, т. кип. 152°/1 *мм*, $n^{28,5}D$ 1,5435, $d_4^{28,5}$ 1,090. Омыление **VI** (водно-спирт. р-р NaOH, кипячение 3 часа) приводит к **VIa**, т. кип. 117° (из разб. CH_3-COOH). 42 *г* **VI** гидрируют с $Pd/CaCO_3$ в спирте (2 часа) до этилового эфира (**XII**) α-(7-метокси-1,2,3,4-тетрагидронафтил-1)-пропионовой к-ты (**XIIa**), выход 98%, т. кип. 160—162°/2 *мм*, $n^{30}D$ 1,5210, d_4^{30} 1,067. Гидролизом **XII** получают **XIIa**, т. пл. 89° (из бзл.-петр. эф.). При попытке гидрирования со скелетным Ni **VI** омыляется в **VIa**. 5,24 *г* **VI** восстанавливают $LiAlH_4$ (0,95 *г*) в эфире до **VII**, выход 90%, т. кип. 150—152°/0,8 *мм*, $n^{26}D$ 1,5510, d_4^{26} 1,081. К 37 *г* Na, диспергированного в 75 *мл* толуола, добавляют (120°, 1 час, атмосфера N_2) 72 *г* **VI** в 72 *г* *трет*-C_4H_9OH, перемешивают 30 мин. при 120° и выделяют **VII**, выход

93%. Смесь 55 *г* VII, 15,5 *г* борной к-ты и 150 *мл* толуола кипятят 3 часа с водоотделителем и 15 мин. с отгонкой 20 *мл* р-рителя. Оставшийся р-ритель отгоняют в вакууме, остаток подвергают пиролизу при 330°/1,5 *мм*. Перегонкой дистиллята над Na выделяют VIII, выход 74,6%, т. кип. 130°/4 *мм*, $n^{26}D$ 1,5455, d_4^{26} 1,006. 38,6 *г* VIII гидрируют с Pd/$CaCO_3$ в спирте (8—9 час.) до IX, выход 96%, т. кип. 103—104°/0,5 *мм*, $n^{26}D$ 1,5340, d_4^{26} 1,007. 13,6 *г* IX окисляют CrO_3 (19,2 *г*) в водн. CH_3COOH (0°, 12—15 час.) до I, выход 75% (очищают хроматографированием в C_6H_6 на Al_2O_3, вымывают C_6H_6), т. кип. 140—142°/0,6 *мм*, $n^{26}D$ 1,5630, d_4^{26} 1,093; ДНФГ I, т. пл. 202—202,5° (из лед. CH_3COOH); семикарбазон I, т. пл. 163° (из разб. сп.). Смесь 20,4 *г* IX, 60 *г* $Na_2Cr_2O_7$, 300 *мл* лед. CH_3COOH и 160 *мл* C_6H_6 перемешивают 22 часа при 25°, разбавляют водой, экстрагируют смесью C_6H_6-эфир (1 : 1) I, выход 80—85%. Смесь 2,04 *г* IX, 20 *мл* ацетона, 6,8 *мл* 20—25%-ной H_2O_2 и ванадиевый катализатор (из 10 *мг* V_2O_5, 0,1 *мл* 20—25%-ной H_2O_2 и 2 *мл* ацетона) перемешивают 24 часа при 25°, кипятят 1 час, ацетон отгоняют, смесью эфир-C_6H_6 (1 : 1) извлекают 0,8 *г* IX и I, выход 19%. Приведены данные об УФ-спектрах III и VI. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 41230.

Л. Бергельсон

64590. **Строение амброзина и дамсина.** **Бернарди, Бюхи** (The structures of ambrosin and damsin. Bernardi L., Büchi G.), Experientia, 1957, **13**, № 12, 466—468 (англ.; рез. нем.)

На основании изучения ИК-спектров и хим. свойств предложены ф-лы для амброзина (I) и дамсина (II) (РЖХим, 1954, 41278; 1957, 41278). Дегидрирование продукта восстановления I приводит к производному 1,4-диметил-7-этилазулена, т. пл. 132°; тринитробензолат, т. пл. 125—130°. Ранее описанные препараты I и II (см. ссылку выше) в действительности представляют собой смеси (1 : 1) I с изоамброзином (III) и II с дигидроизоамброзином (IV). Дикарбоновая к-та, образующаяся при окислении IV, имеет ф-лу (V).

Л. Бергельсон

64591. **Новый синтез 2,6,10,14-тетраметилгексадецен-15-ола-14, изофитола.** **Сарычева И. К., Воробьева Г. А., Кузнецова Н. А., Преображенский Н. А.**, Ж. общ. химии, 1958, **28**, № 3, 647—651

Осуществлен синтез изофитола (I) по схеме: линалоол (II) → геранилацетон (III) → дегидронеролидол (IV) → 2,6,10-триметилпентадекатетраен-2,6,10,12-он-14 (V) → 2,6,10-триметилпентадеканон (VI) → 2,6,10,14-тетраметилгексадецин-15-ол-14 (VII) → I. К 0,162 моля II прибавляют 0,002 *г-атома* Na и приливают 0,183 моля дикетена (30 мин., —5°, ток N_2). Через 24 часа ($\sim$ 0°) реакционную массу подвергают обычной обработке, получают ацетоацетат 2,6-диметилоктадиен-2,7-ола-6 (VIII), выход 82,4%, т. кип. 100—100,5°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4661, d_4^{20} 0,9761. VIII нагревают (155—160°, 6 час., ток N_2), получают III, выход 67,8%, т. кип. 83—84°/0,7 *мм*, $n^{20}D$ 1,4690, d_4^{20} 0,8806. Взаимодействием 0,194 моля II с 0,68 моля ацетоуксусного эфира (АУЭ) (160—170°, 50 час., атмосфера N_2) также синтезируют III, выход 55,6%. К ацетилениду Na (из 1 *г-атома* Na и избытка сухого C_2H_2) в 750 *мл* жидкого безводн. NH_3 приливают 0,52 моля III, перемешивают 2 часа и оставляют на 16 час. ($\sim$20°). После обычной обработки получают IV, выход 70,9%, т. кип. 107—110°/2,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4790, d_4^{20} 0,8894. При нагревании 0,317 моля IV и 1,192 моля АУЭ (165—170°, 55 час., атмосфера N_2) получают V, выход 54,3%, т. кип. 110—111°/0,3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4951, d_4^{20} 0,9114. 90 *г* V гидрируют (95—100°, 90 *ат*, 2 часа) в 100 *мл* спирта над 10 *г* скелетного Ni до 2,6,10-триметилпентадеканола-14 (IX). 89 г неочищ. IX окисляют смесью 22,5 *г* $K_2Cr_2O_7$ в 150 *мл* воды, 61 *г* лед. CH_3COOH и 29 *мл* H_2SO_4 (d_4^{20} 1,395) (нагревание 50 мин., 80—85°, ток N_2). После обычной обработки получают VI, выход 69,29% (на V), т. кип. 110—113°/0,2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4652, d_4^{20} 0,8740. К ацетилениду Na (из 0,08 *г-атома* Na и сухого C_2H_2) в 100 *мл* жидкого безводн. NH_3 приливают в течение 15 мин. р-р 0,037 моля VI в 12 *мл* эфира, перемешивают 1 час и оставляют на 15 час. ($\sim$20°). После обычной обработки получают VII, выход 53,6%, т. кип. 119—121°/0,2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4698, d_4^{20} 0,8798. 4 *г* VII гидрируют над 0,6 *г* Pd/$CaCO_3$, 0,16 *г* хинолина и 40 *мл* петр. эфира (перемешивание, $\sim$20°, 760 *мм*); получают I, выход 84,41%, т. кип. 114—115°/0,4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4718, d_4^{20} 0,8680.

Г. Воробьева

64592. **Химия составных частей хмеля. Часть XII. Строение гумулинона.** **Говард, Слейтер** (The chemistry of hop constituents. Part XII. The structure of humulinone. Howard G. A., Slater C. A.), J. Chem. Soc., 1958, Apr., 1460—1462 (англ.)

Предложены ф-лы гумулинона (I), когумулинона (II) и адгумулинона (III). Гидрирование II приводит к тетрагидрокогумулинону (IV), полученному также окислением тетрагидрокогумулона (V) перекисью кумола (VI). Восстановлением V по Клемменсену синтезируют 2,4,6-триокси-3,5-диизопентилизобутирофенон (VII). Р-р 3,1 *г* V и 3,1 *мл* VI в эфире хранят 3 дня над насыщ. р-ром $NaHCO_3$ (50 *мл*), отфильтровывают Na-соль (выход 81%) и выделяют IV, т. пл. 64—65° (перекристаллизовать IV не удается). 344 *мг* II гидрируют 12 час. с PtO_2 в CH_3COOH, фильтруют, фильтрат упаривают в вакууме, остаток обрабатывают эфиром и насыщ. р-ром $NaHCO_3$. Из Na-соли выделяют IV. Р-р 0,68 *г* V в 5 *мл* спирта кипятят 1 час 45 мин. с 20 *г* амальгамированного Zn и 12 *мл* конц. HCl, экстрагируют петр. эфиром, экстракт выдерживают 12 час. с 5 *мл* пиридина и 0,78 *г* C_6H_5COCl. Получают трибензоат VII, выход 0,14 *г*, т. пл. 137—138° (из CH_3OH). 0,38 *г* IV восстанавливают (4 часа 45 мин.) и бензоилируют аналогично V, продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3. Смесью петр. эфир-эфир вымывают трибензоат VII, выход 20 *мг*. Петр. эфиром вымывают в-во $C_{20}H_{40}$, выход 75 *мг*, т. кип. 110—115° (т-ра бани)/6 · 10^{-4} *мм*, $n^{25}D$ 1,4600. Р-р 0,75 *г* (—)-адгумулона, выделенного из хмеля (РЖХим, 1956, 32647), и 0,7 *мл* VI в 3 *мл* эфира выдерживают 7 дней над насыщ. р-ром $NaHCO_3$ (10 *мл*), отфильтровывают Na-соль (выход 63%) и выделяют III, т. пл. 114—115° (из петр. эф.), $[\alpha]D$ +11° (*c* 5,36; CH_3OH); в смеси с синтетич. III плавится с депрессией. Часть XI см. РЖХим, 1958, 46978.

Л. Бергельсон

64593. **Терпеноиды. XXXI. Структура и стереохимия медикагеновой кислоты.** **Джерасси, Томас, Ливингстон, Томпсон** (Terpenoids. XXXI. The structure and stereochemistry of medicagenic acid. Djerassi Carl, Thomas D. B., Livingston A. L., Thompson C. Ray), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 19, 5292—5297 (англ.)

Показано, что выделенная из *Medicago sativa* медикагеновая к-та имеет строение 2β,3β-диокси-Δ^{12}-олеанендиовой-23,28 к-ты (I). β-Положение OH-групп доказано образованием ацетонида и данными о скорости расщепления диметилового эфира I (Ia) при действии $(CH_3COO)_4Pb$ ($K = 31 \cdot 10^{-3}$ 1 моль$^{-1}$ · сек$^{-1}$), совпадающими с данными для 2β,3β-стероидных гликолей (РЖХим, 1955, 23833). Положение COOH-групп подтверждается способностью I давать γ-бромлактон (II),

что возможно в свою очередь при наличии Δ^{12}-двойной связи, наличие которой было показано окислением диацетата Ia (Iб) в $\Delta^{11,13(18)}$-диен (III). Различная реакционная способность двух COOH-групп вытекает из того, что при кипячении Ia с 10%-ным KOH в CH_3OH образуется метиловый эфир I (Iв). При окислении I CrO_3 в ацетоне образуется $\Delta^{3,12}$-норолеадиенол-3-он-2-овая-28 к-та (IV). Окисление арюнолевой к-ты (V) в аналогичных условиях приводит также к смеси IV и ацетата IV (IVa). На основании данных по окислению V с помощью $(CH_3COO)_4Pb$ ($K = 1{,}07 \cdot 10^{-3}$ $л\ моль^{-1} \cdot сек^{-1}$), а также данных для азиатовой (VI), терминоловой, баррингтогеновой к-тах и баррингтогенола, все они имеют 2α,3β-диоксигруппировку. I получают в виде аддукта с холестерином из водн. экстракта *M. sativa.* Аддукт кипятят 72 часа с 1 н. спирт. р-ром HCl (1 : 1) и ацетилируют в диацетат I (Iг), т. пл. 210—212°, [α]*D* +94°; Iб (из Iг и CH_2N_2), т. пл. 235—238°, [α]*D* +87°. Смесь 200 *мг* Iб, 75 *мл* CH_3OH, 8 *мл* 5%-ного водн. диоксана, 380 *мл* K_2CO_3 кипятят 40 мин. и после хроматографирования получают 140 *мг* Ia, т. пл. 221,5—224°, [α]*D* +93,5°. Смесь 650 *мг* Iб, 62 *мл* 10%-ного метанольного р-ра KOH кипятят 18 час., полученный продукт ацетилируют [C_5H_5N-$(CH_3CO)_2O$, 20°] и получают 260 *мг* диацетата Iв, т. пл. 257—259°, [α]*D* +76°, при кипячении которого с 10%-ным метанольным р-ром KOH образуется Iв, [α]*D* +98°, не образует бромлактона. Смесь 100 *мг* Ia, 10 *мл* ацетона и 0,1 *мл* H_2SO_4 оставляют на 3 дня при 20°, получают аморфный ацетонид I. Смесь 93 *мг* Iб, 93 *мг* SeO_2 и 20 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 2 часа и после хроматографирования выделяют 72 *мг* аморфного III. При кипячении (12 час.) Iг с избытком $LiAlH_4$ образуется тетрол (VII), т. пл. 257—259°, [α]*D* +95°, изомерный тетролу, полученному при аналогичном восстановлении V. Р-р 200 *мг* I в 50 *мл* ацетона обрабатывают (25 мин., 5—10°) р-ром CrO_3, полученный продукт, [α]*D* +100°, кипятят 1 час с 10 *мл* 10%-ного метанольного р-ра KOH и получают 125 *мг* IV, т. пл. 168—172°, [α]*D* +145°, при ацетилировании IV образуется IVa, т. пл. 254—259°, [α]*D* +162°. Сделана попытка создать *цис*-гликольную систему в кольце *A*. Смесь 1 *г* метилового эфира олеанолевой к-ты (VIII), 1 *г* CH_3SO_2Cl и 20 *мл* C_5H_5N оставляют на 6 час. при 20° и получают 850 *мг* 3-метансульфоната VIII (VIIIa), т. пл. 125—126°, [α]*D* +64°. Р-р 250 *мг* VIIIa в 25 *мл* C_5H_5N кипятят 22 часа и выделяют 130 *мг* метилового эфира $\Delta^{2,12}$-олеадиеновой-28 к-ты (IX), т. пл. 180—184°, [α]*D* +101°. IX образуется также при кипячении (25 час.) VIIIa с NaJ в метилэтилкетоне. Восстановление IX с PtO_2 в этилацетате приводит к метиловому эфиру 3-дезоксиолеанолевой к-ты, т. пл. 167—169°, [α]*D* +80°. Смесь 800 *мг* метилового эфира Δ^{12}-олеаненон-3-диовой-28,30 к-ты, 2,8 *г* $NaBH_4$, 175 *мл* CH_3OH и 15 *мл* воды оставляют на 80 мин. при 20° и получают 740 *мг* диметилового эфира Δ^{12}-олеаненол-3β-диовой-28,30 к-ты, т. пл. 234—236°, [α]*D* +92°, которую превращают в метансульфонат (X), т. пл. 150—151°, [α]*D* +71°. При кипячении (19 час.) 600 *мг* X с C_5H_5N получают 255 *мг* диметилового эфира $\Delta^{2,12}$-олеадиендиовой-28, 30 к-ты (XI), т. пл. 192—195°, [α]*D* +134°. Смесь 390 *мг* IX, 16 *мл* диоксана и 700 *мг* OsO_4 оставляют на 8 дней при 20°, после обработки и хроматографирования выделяют 147 *мг* метилового эфира Δ^{12}-олеаненол-2α,3α-овой-28 к-ты (XII) (фракция бзл.-эф., 3 : 1 и 1 : 1), т. пл. 258—262°, [α]*D* +85°, а из фракции C_6H_6-эфир, 1 : 1, выделяют 28 *мг* 2β,3β-изомера XII, т. пл. 276—284°, [α]*D* +72°. При аналогичном гидроксилировании 450 *мг* XI (с 1 *г* OsO_4) получено 37 *мг* диола, т. пл. 227—229°, [α]*D* +112°, и 60 *мг* диола, т. пл. 274,5—276°, [α]*D* +95°. Смесь сухого CH_3ONa (из 200 *мг* Na), 15 *мл* эфира и 1,8 *г* $HCOOC_2H_5$ перемешивают 30 мин., прибавляют р-р 1,45 *г* метилового эфира олеаноновой к-ты в 30 *мл* C_6H_6, перемешивают 17 час. и получают 1,2 *г* метилового эфира 2-оксиметиленолеаноновой к-ты, т. пл. 205—207,5°, [α]*D* +109°, озонирование которой (5 мин., —70°) в CH_2Cl_2 с последующей обработкой $FeSO_4$ дает после омыления и хроматографирования дикетон (УФ-спектр), но с очень малым выходом. Сообщение XXX см. РЖХим, 1958, 43479.

С. Ананченко

64594. Эфиры эстрогенов. Шапиро, Вейнберг, Фридман (Estrogen esters. Shapiro Seymour L., Weinberg Kurt, Freedman Louis), J. Organ. Chem., 1958, **23**, № 4, 641—643 (англ.)

С целью выяснения влияния природы ацильного остатка (АО) на эстрогенную активность (ЭА) синтезирован ряд *бис*-ацилированных диэтилстильбэстролов (Ia—д) и гексэстролов (IIa—д). Ниже перечисляются АО, т. пл. в °C и выход в % последовательно для I и II: **a**, $ClCH_2CH_2CO$, 144—145, 15; 132—134, 15; **б**, $BrCH_2CH_2CO$, 137—139, 19; 129—130, 14; **в**, JCH_2CH_2CO, 107—108, —; 108—109, —; **г**, $(CH_3)_3CCH_2CO$, 123—124, 52; 173—175, 83; **д**, $(C_6H_5CH_2)_2CHCO$, 170—172, 43; 187—189, 52. Пример: к р-ру 20 *мл* $ClCH_2CH_2COCl$ в 150 *мл* толуола прибавляют при т-ре —10° за 1 час р-р 5 *г* диэтилстильбэстрола (III) в 20 *мл* C_5H_5N и 150 *мл* C_6H_6, смесь выдерживают 20 час. и выделяют Ia. ЭА синтезированных I и II при испытании по Аллену — Дойзи составила (ЭА III при дозе 1 γ на 1 *кг* веса крысы равна 1): **Ia** 1,75, **б** 1,94, **в** 1,98, **г** 0,61, **д** 0; **IIa** 1,07, **б** 1,11, **в** 0,42, **г** 0,51, **д** 0, гексэстрол 1,04.

В. Коптюг

64595. Полные синтезы стероидов. II. 18-лактон *d,l*-3-этилендиокси-11β-окси-17-оксиметил-$\Delta^{5,16}$-*D*-гомоандростадиенкарбоновой-18 кислоты — промежуточный продукт при синтезе альдостерона. Шпильфогель, Бург, Зигман, Дорп. III. Синтез альдостерона. Бург, Дорп, Шиндлер, Зигман, Шпильфогель (Total synthesis in the steroid series. II. *d,l*-3-ethylenedioxy-11β-hydroxy-17-oxymethyl-*D*-homoandrosta-5: 16-diene 18-acid lactone (18→11), an intermediate to aldosterone. Szpilfogel S. A., Burg W. J. van der, Siegmann C. M., Dorp D. A. van. III. Synthesis of aldosterone. Burg W. J. van der, Dorp D. A. van, Schindler O., Siegmann C. M., Szpilfogel S. A.), Recueil trav. chim., 1958, **77**, № 2, 157—170, 171—176 (англ.)

II. Исходя из синтезированных ранее (см. сообщение I, РЖХим, 1957, 19314) *d,l*-Δ^{8a}-4β-ацетокси-1-кето-2β-формил-2α-(3′-диметоксипропил)-4bβ-метил-7-этилендиокси-4aα,10aβ-додекагидрофенантрена (I), 3′-ацетата дилактола (4→2′←3′) *d,l*-Δ^{8}-4β-окси-1-кето-2β-формил-2α-(3′-кетопропил)-4bβ-метил-7-этилендиокси-4aα,10aβ-додекагидрофенантрена (II), 3′-метилового эфира дилактола (4→2′←3′) *d,l*-Δ^{8a}-4β-окси-I-кето-2β-формил-2α-(3′-кетопропил)-4bβ-метил-7,7-диметокси-4aα,10aβ-додекагидрофенантрена (III) и (2′→4) лактона *d,l*-Δ^{8a}-4β-окси-I-кето-2α-(3′-диметоксипропил)-4bβ-метил-7-этилендиокси-4aα,10aβ-додекагидрофенантренкарбоновой-2β к-ты (IV), описано получение производных *D*-гомоандростана, являющихся промежуточными продуктами при полном синтезе альдостеро-

...на. Синтез включает следующие стадии: а) введение 1β-(2-кетоэтильной) группировки; б) образование альдегидной группировки при $C_{(2)}$ и в) образование *D*-гомоандростановых производных типа (**V**), из которых получают стероиды с 20,21-кетольной боковой цепью. Однако только на основе **IV** удалось осуществить 2 ступени этой схемы. При р-ции **I** (или 4β-бензоата **I**) с $C_2H_5OC{\equiv}CMgBr$ или $C_2H_5OC{\equiv}CLi$ образуется *d,l*-Δ^{8a}-1ξ,4β-диокси- 1-этоксиэтинил- 2β-формил-2α-(3′-диметоксипропил)-4bβ-метил- 7-этилендиокси-4aα,10aβ-додекагидрофенантрен (**VI**) с низким выходом. При взаимодействии **II** с $C_2H_5OC{\equiv}CLi$ образуется смесь, из которой выделили 3′-ацетат лактола-(4 → 2 ← 3′)-*d,l*-Δ^{8a}-1ξ4β-диокси-1-этоксиэтинил-2β -формил-2α -(3′-кетопропил)-4b,β-метил-7-этилендиокси- 4aα,10aβ-додекагидрофенантрена (3′-ол-**VII**) и (2′ → 4; 3′ → 1)-дилактол *d,l*-Δ^{8a}-1ξ,1β-диокси- 1-этоксиэтинил- 2β-формил-2α-(3′-кетопропил)- 4bβ-метил-7-этилендиокси- 4aα,10aβ-додекагидрофенантрена (**VIII**). При взаимодействии **III** с $C_2H_5OC{\equiv}CLi$ образуется смесь, из которой выделили 3′-метиловый эфир дилактола (4 → 2′ ← 3′)-*d,l*-Δ^{8}-1β, 4β-диокси-1α -этоксиэтинил -2β-формил-2α- (3′-кетопропил)-4bβ-метил -7,7-диметокси-4aα,10aβ-додекагидрофенантрена (**IX**) и его эпимер по C_1 (**X**). При гидрировании последних образуются соответствующие аллиловые спирты, частичный гидролиз которых дает один продукт — 3′-метиловый эфир дилактола (4 → 2′ ← 3′)-*d,l*-Δ^{8}-1,1-формилметилен-2β-формил-2α-(3′-кетопропил)-4β-окси- 4bβ-метил-7,7-диметокси-4aα,10aβ-додекагидрофенантрена (**XI**), при гидрировании которого не удалось получить кристаллич. продукта. При взаимодействии **IV** с $C_2H_5OC{\equiv}CLi$ образуется смесь эпимерных по C_1 этинильных спиртов, при частичном гидрировании которых над $Pd/BaSO_4$ получаются лактон (2′ → 4)-*d,l*-Δ^{8a}-1β,4β-диокси -1α-этоксивинил -2α(3′,3′-диметоксипропил)-4bβ-метил-7-этилендиокси -4aα,10aβ-додекагидрофенантренкарбоновой-2β к-ты (**XII**) и его эпимер по $C_{(1)}$ (**XIII**). Из **XIII** можно получить (2′ → 4)-лактон *d,l*-Δ^{8a}-1,1-формилметилен -2α-(3′,3′-диметоксипропил)-4β-окси-4bβ-метил -7-этилендиокси -4aα,10aβ-додекагидрофенантренкарбоновой-2β к-ты (**XIV**); при гидрировании последнего образуется смесь, из которой выделены лактон (2′ → 4) -*d,l*-Δ^{8}a-1β- (2′-кетоэтил)-2α-(3′,3′-диметоксипропил)-4β-окси-4bβ-метил-7-этилендиокси-4aα, 10aβ-додекагидрофенантренкарбоновой-2β к-ты (**XV**) и 1α-эпимер **XV** (**XVI**). При попытке получить **XIV** из **XII** при обработке его H_2SO_4 в диоксане или CCl_3COOH получается (2′ → 1)-лактол лактона (2′ → 4)-*d,l*-Δ^{8a}-1β,-4β-диокси-1α -(2′-кетоэтил)-2α-(3′-кетопропил)-4bβ-метил-7-этилендиокси-4aα,10aβ-додекагидрофенантренкарбоновой-2β к-ты (**XVII**), который не удалось превратить в производные *D*-гомоандростана. Были исследованы различные условия расщепления диметилацетальной группировки без затрагивания 7-кетальной группы, и найдено, что при действии на **IV** 90%-ной CH_3COOH с хорошим выходом получается (2′ → 4)-лактон *d,l*-Δ^{8a}-1-кето-2α-(3′-кетопропил)-4β-окси-4bβ-метил-7-этилендиокси-4aα,10aβ-додекагидрофенантренкарбоновой-2β к-ты (**XVIII**). В аналогичных условиях из **XV** получили диальдегид (**XIX**), который циклизовали и затем восстановили $NaBH_4$ и получили с выходом 20% (18 → 11)-лактон *d,l*-3-этилендиокси-11β-окси-17-оксиметил-$\Delta^{15,16}$-*D*-гомоандростадиенкарбоновой-18 к-ты (**XX**). К C_6H_5Li (из 167 *мг* Li) прибавили при 0° р-р 1 *г* $HC{\equiv}COC_2H_5$ в 5 *мл* C_6H_6, к полученной суспензии прибавили 928 *мг* **I** в 20 *мл* C_6H_6, перемешивали 2 часа при 20° и после обработки получили 285 *мг* **VI**, т. пл. 157°. К суспензии $C_2H_5OC{\equiv}CLi$ прибавили 3 *г* **II** и после обработки и хроматографирования получили 300 *мг* 3′-ацетата **VII** (фракция петр. эф.-эф.; 2 : 1), т. пл. 166—168°, и **VIII** (фракция петр. эф.-эф.; 1 : 2), т. пл. 179—181°, диацетат **VIII**, т. пл. 182—184°. Смесь 140 *мг* 3′-ацетата **VII**, 26 *мл* CH_3OH и 80 *мг* KOH оставили на 30 мин. при +5° и получили 100 *мг* **VII**, т. пл. 154—156°, диацетат **VII**, т. пл. 158—160°. К суспензии $C_2H_5OC{\equiv}CLi$ (из 0,96 *г* Li и 5,8 *г* $HC{\equiv}COC_2H_5$) прибавили р-р 27 *г* **III** в 100 *мл* C_6H_6, перемешивали 2 часа при 20° и после обработки и хроматографирования получили 1,95 *г* **IX** (фракция петр. эф.-эф.; 9 : 1 и 8 : 2), т. пл. 179—180°, и 0,9 *г* **X**, т. пл. 194—195°. Р-р 3,4 *г* **IX** в 150 *мл* спирта и 1 *мл* пиридина гидрировали в присутствии 150 *мг* $Pd/CaCO_3$ и получили 3′-метиловый эфир дилактола (4 → 2′ ← 3′)′-*d,l*-Δ^{8}-1β,4β-диокси-1α-этоксивинил-2β-формил-2α- (3′-кетопропил) -4bβ-метил-7,7-диметокси-4aα,10aβ-додекагидрофенантрена (**XXI**). При аналогичном гидрировании **X** получили 1α-эпимер **XXI** (**XXII**), т. пл. 190°. К охлажд. до 0° р-ру 100 *мг* **XXII** в 12 *мл* пиридина прибавили (5 мин.) р-р 0,3 *мл* $SOCl_2$ в 20 *мл* пиридина оставили на 10 мин. при 0° и после обработки получили 145 *мг* **XI**, т. пл. 140—142°. Аналогичным образом из **XXI** образуется **XI**, выход 30%. К суспензии $C_2H_5OC{\equiv}CLi$ (из 3,33 *г* Li и 18,3 *г* $HC{\equiv}COC_2H_5$) прибавили 10 *г* **IV** в 100 *мл* C_6H_6, перемешивали 1,5 часа и после обработки и хроматографирования получили 5,3 *г* (2′ → 4)-лактона *d,l*-Δ^{8a}-1β,4β-диокси-1α-этоксиэтинил-2α-(3′,3′-диметоксипропил)-4bβ-метил-7-этилендиокси-4aα,10aβ-додекагидрофенантренкарбоновой-2β к-ты (**XXIII**), т. пл. 143—144°, 3,4 *г* его 1α-эпимера (**XXIV**), т. пл. 156—157°. При гидрировании 200 *мг* **XXIII** в 20 *мл* спирта и 2 *мл* пиридина в присутствии $Pd/CaCO_3$ получается **XII**, т. пл. 138—140°. При гидрировании 12 *г* **XXIV** в 500 *мл* спирта в присутствии 0,5 *г* восстановленного 5%-ного $Pd/CaCO_3$ получается 11,6 *г* **XIII**, т. пл. 184—186°. При действии на 1 *г* **XII** $SOCl_2$ в пиридине в условиях, описанных выше, получается 320 *мг* альдегида (**XXV**), т. пл. 160°. Смесь 300 *мг* **XII**, 18 *мл* диоксана, 3 *мл* воды и 2,4 *мл* 0,2 н. H_2SO_4 оставили на 3 дня при 20° и получили 100 *мг* **XVII**, т. пл. 219—221°. Смесь 2 *г* **XII**, 40 *мл* C_6H_6 и 30 *мл* 8%-ного водн. р-ра CCl_3COOH перемешивают 1,5 часа при 20° и получают 240 *мг* **XVII**. При действии на 5,5 *г* **XIII** в 240 *мл* пиридина 6,1 *мл* $SOCl_2$ получается в условиях, описанных выше, 3,9 *г* **XIV**, т. пл. 206—207°. Р-р 5 *г* **XIV** в 350 *мл* этилацетата гидрируют в присутствии 1,5 *г* 10%-ного $Pd/BaSO_4$ и получают после хроматографирования 2,45 *г* **XV**, т. пл. 188—189°, из маточного р-ра получено 1,1 *г* смеси эпимерных по $C_{(1)}$ альдегидов, т. пл. 160—180°. К р-ру 200 *мл* **IV** в 0,9 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют 90 *мг* воды, нагревают 2 мин. при 85° и после обработки получают **XVIII**, т. пл. 128—129°. Смесь 4 *г* **XV**, 16 *мл* лед. CH_3COOH и 1,6 *мл* воды нагревают в условиях, описанных выше. К полученному р-ру прибавляют C_6H_6 до объема 720 *мл* и 181 *г* лед. CH_3COOH, кипятят (атмосфера N_2) 15 мин., отгоняют 70 *мл* р-рителя, прибавляют 1,27 *г*

пиперидина и отгоняют еще 180 *мл* C_6H_6, упаривают в вакууме до объема 60 *мл*, разбавляют 120 *мл* абс. спирта, охлаждают до 0° и обрабатывают 10 *г* $NaBH_4$ (0—5° 35 мин.) и получают 2,4 *г* **XX**, который ацетилируют [пиридин, $(CH_3CO)_2O$, 16 час. 20°] и получают 850 *мг* ацетата **XX**, т. пл. 211—213°.

III. Описан третий новый полный синтез альдостерона. При обработке ацетата **XX** OsO_4 в C_6H_6 образуется Os-эфир (**XXVI**), а из него (18 → 11)-лактон *d,l*-3-этилендиокси-11β,16,17-триокси-17-оксиметил-Δ^5-*D*-гомо-андростенкарбоновой-18 к-ты (**XXVII**). При окислении ацетата (**XXVIIa**) HJO_4 образуется (2′ → 4)-лактон *d,l*-1-(2′-кетоэтил) -2α -(ω-ацетоксиацетонил)-4β-окси-4bβ-метил-7 -этилендиокси -4α,10aβ -додекагидрофенантренкарбоновой-2β к-ты (**XXVIII**), при циклизации которого получается 21-моноацетат (18 → 11)-лактона *d,l*-3-этилендиокси-11β,21 -диокси-$\Delta^{5,16}$-прегнадиенон-20-карбоновой-18 к-ты (**XXIX**). При гидрировании **XXIX** получен 21-ацетат (18 → 11) лактона *d,l*-3-этилендиокси-11β,21-диокси-Δ^5-прегненкарбоновой-18 к-ты (**XXX**), который является промежуточным продуктом (РЖХим, 1957, 34517) при полном синтезе альдостерона. Смесь 385 *мг* ацетата **XX**, 22 *мл* C_6H_6 и 440 *мг* OsO_4 перемешивали 1 час при 20° и получили 525 *мг* Os-эфира **XXVI**. Смесь 525 *мг* последнего, 13 *мл* спирта и 2 *г* Na_2SO_3 в 9 *мл* воды перемешивают 30 мин. при 20° и после обработки получают 330 *мг* продукта в виде масла, из которого выделено 190 *мг* **XXVII**, т. пл. 265—267°, **XXVIIa**, т. пл. 225—228°. При хроматографировании 96 *мг* продукта, полученного из опыта, описанного выше, выделено 52 *мг* **XXVIIa** (фракция хлор.-ацетон; 95 : 5), т. пл. 229—232°, и 28 *мг* **XXVII** (фракция хлф.-ацетон; 50 : 50), т. пл. 257—260°/ /264—266°. Смесь 2 *мл* р-ра 500 *мг* $NaJO_4$, 0,05 *мл* 2 н. H_2SO_4, 50 *мл* воды, 25 *мг* **XXVIIa** и 2,5 *мл* диоксана оставили на 1 час и после обработки получили 23 *мг* **XXVIII**, т. пл. 188—191°. Смесь 31 *мг* **XXVIII**, 1 *мл* ксилола, 43 *мг* C_6H_5COOH и 0,035 *мл* $N(C_2H_5)_3$ нагревают 11 час. в вакууме при 145°; обработкой и хроматографированием на бумаге показано присутствие 21-бензоата **XXIX**. Смесь 125 *мг* **XXVIII**, 0,12 *мл* $N(C_2H_5)_3$, 0,072 *мл* лед. CH_3COOH и 5 *мл* ксилола нагревали в условиях, описанных выше, и получили после хроматографирования и кристаллизации **XXIX**, т. пл. 196—199°, и 19 *мг* аморфного **XXIX**. Р-р 9 *мг* аморфного **XXIX** в 2 *мл* спирта гидрировали в присутствии 25 *мг* 2%-ного $Pd/CaCO_3$ и получили 1,04 *мг* **XXX**, т. пл. 226—230°. Аналогичным образом при гидрировании кристаллич. **XXIX** получили **XXX**, т. пл. 227—230°. Приведены данные ИК-спектров всех полученных в-в.

С. Ананченко

64596. К изучению морских продуктов. XLVI. Δ^{24}- и Δ^{25}-дегидрохолестерина. Бергман, Дуса (Contribution to the study of marine products. XLVI. 24- and 25-dehydrocholesterol. Bergmann Werner, Dusza John P.), J. Organ. Chem., 1958, **23**, № 3, 459—461 (англ.)

Осуществлен синтез Δ^{24}-дегидрохолестерина (I) и Δ^{25}-дегидрохолестерина (II) с целью сопоставления их с десмостерином (III). Как оказалось, **III** идентичен с **I**. 2 *г* 25-норхолестенол-3β-она-25 (**IV**) [т. пл. 115—116°, $[\alpha]^{25}D$ —44,4° (*c* 0,81); ацетат (**IVa**), т. пл. 140,5—142°, $[\alpha]^{27}D$ —43,6° (*c* 2,09)] при обработке 2-метокситетрагидропираном в присутствии ионообменной смолы (дауекс-50) дают после хроматографирования 1,91 *г* 3-тетрагидропиранилового эфира **IV** (**IVб**), т. пл. 104—106° (из CH_3OH), $[\alpha]^{23}D$ —29,7° (*c* 1,18). При обработке 1,72 *г* **IVб** C_4H_9Li в безводн. эфире и $(C_6H_5)_3PCH_3Br$ (1 час 20°, 10 час. 65°, N_2) и хроматографировании получено 1,67 *г* 3-тетрагидропиранилового эфира **II**, т. пл. 126—127° (из сп.), $[\alpha]^{27}D$ —21,4° (с 1,38), который при омылении метанольной H_2SO_4 в C_6H_{14} (20°, 1 час) дал 1,0 *г* **II**, т. пл. 132—133,5° (из CH_3OH), $[\alpha]^{24}D$ —42,9° (*c* 1,42), ацетат **II** (**IIa**), т. пл. 110,5—112°, $[\alpha]^{25}D$ —44,5° (*c* 2,08). Окисление 0,335 *г* **IIa** OsO_4 в C_6H_6 и пиридине (5 час.), обработка продукта HJO_4 в спирте и пиридине (10 час.) и хроматографирование приводит к 0,175 *г* **IVa**, т. пл. 140—142° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ —42,0° (*c* 1,14), омыленного в **IV**, т. пл. 114—116°, $[\alpha]^{27}D$ —42,4° (*c* 1,49). Гидрированием **II** на Pd на угле в абс. спирте получен холестанол (**V**), т. пл. 141—142°, $[\alpha]^{24}D$ +20,6° (*c* 1,36), ацетат **V** (**Va**), т. пл. 109—110°, $[\alpha]^{24}D$ +11,8° (*c* 0,64). Р-цией **IV** или **IVa** с CH_3MgJ получен 25-оксихолестерин (**VI**), т. пл. 179—180°, ацетат (**VIa**), т. пл. 139,5—140,5°, $[\alpha]^{25}D$ —39,7° (*c* 1,20). 1 *г* **VIa** обрабатывают H_2SO_4 в диоксане (20°, 12 час.), продукт ацетилируют $(CH_3CO)_2O$ в пиридине (100°, 1 час), хроматографируют и получают 0,35 *г* ацетата **I** (**Ia**), т. пл. 92,5—93° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ —40,5° (*c* 0,9), омыленного водно-спирт. KOH в **I**, т. пл. 120,5—121°, $[\alpha]^{25}D$ —39,2° (*c* 1,71). Гидрирование **Ia** на PtO_2 в CH_3COOH привело к **Va**, т. пл. 108—109°, омыленному в **V**, т. пл. 139—140°. При озонировании **Ia** в CH_3COOH выделен ацетон (в виде динитрофенилгидразона). При кипячении 0,51 *г* **VIa** с $POCl_3$ в пиридине (0,5 часа) и хроматографировании получено 0,345 *г* смеси **Ia** и **IIa**, т. пл. 91—93°, $[\alpha]^{25}D$ —42,6° (*c* 1,05), омыленной в смесь **I** и **II**, т. пл. 121,5—122°, $[\alpha]^{25}D$ —40,9° (*c* 1,08). При озонировании последней выделены ацетон и CH_2O. Все $[\alpha]D$ определены в $CHCl_3$. Для всех полученных соединений приведены ИК-спектры. Сообщение XLV см. РЖХимБх, 1958, 16765.

А. Камерницкий

64597. Химия торфа. Часть 1. Стерины торфяного мха *(Sphagnum)*. Айвес, О'Нилл (The chemistry of peat. Part I. The sterols of peat moss (*Sphagnum*). Ives D. A. J., O'Neill A. N.), Canad. J. Chem., 1958, **36**, № 3, 434—439 (англ.)

Из торфяного мха (смесь *Sphagnum fuscum, S. capillaceum, S. magellanicum*) выделены лигноцериловый спирт (**I**) и смесь стеринов (А), содержащая β-ситостанол (**II**) и β-ситостерин (**III**). Состав смеси установлен на основании анализа продуктов гидрирования и окисления. 2,5 *кг* измельченного сухого мха экстрагируют в течение 12 час. 40 *л* смеси C_6H_6 и спирта (3 : 2); полученный р-р упаривают в вакууме до объема 2 *л*; остаток кипятят 2 часа с 100 *г* KOH в 599 *мл* CH_3OH, разбавляют водой и извлечением эфиром выделяют нейтр. в-ва, которые (35 *г*) растворяют в 500 *мл* петр. эфира и хроматографируют на Al_2O_3 (колонка 5 × 55 *см*). Вымывают последовательно 2 *л* петр. эфира, 2 *л* C_6H_6, 6 *л* эфира и 3 *л* смеси эфира и CH_3OH (9 : 1); из смеси р-рителей получают 10 *г* кристаллич. в-ва, которое встряхивают в 500 *мл* петр. эфира 1 час с 15 *г* мочевины, образовавшийся комплекс (Б) отфильтровывают и из фильтрата выделяют А, выход 4,5 *г*, т. пл. 135—137° (из сп.), $[\alpha]^{26}D$ —18° (*c* 1,4; хлф.). При разложении Б горячей водой получают **I**, выход 5 *г*, т. пл. 75,5—76,5° (из CCl_4), дающий при окислении CrO_3 в CH_3COOH и C_6H_6 лигноцериновую к-ту, т. пл. 81—82°. 500 *мг* А гидрируют в смеси 100 *мл* этилацетата и 5 *мл* CH_3COOH в присутствии 50 *мг* PtO_2 (~20°, давл. 2,8 *атм*) и получают **II**, т. пл. 136° и 140—141° (из водн. сп.), $[\alpha]^{25}D$ +24° (*c* 1,2; хлф.); ацетат, т. пл. 135—136° (из водн. сп.), $[\alpha]^{26}D$ +15° (*c* 1,0; хлф.). **II** при окислении CrO_3 в CH_3COOH дал β-синтостанон (**IV**), т. пл. 155—157° (из хлф.-CH_3OH), $[\alpha]^{26}D$ +38° (*c* 1,28; хлф.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 221° (разл.). 1 *г* А кипятят 12 час. с 1 *г* $(изо\text{-}C_3H_7O)_3Al$ и 15 *мл* ацетона в 30 *мл* C_6H_6 и из продукта окисления хроматографированием на Al_2O_3 выделяют **IV** (вымывание петр. эфиром -C_6H_6, 2 : 1) выход 30 *мг*, и β-ситостенон (**V**) (вымывание C_6H_6- петр. эфиром, 3 : 1) выход 120 *мг*, т. пл. 87—88°, $[\alpha]^{25}D$ +78° (*c* 1,13; хлф.). При бромировании 4 *г* А, 1,5 *г* Br_2 при 0° в смеси $CHCl_3$ и CH_3COOH в при-

сутствии 400 *мг* CH_3COONa, последущем окислении продукта р-ции 1,5 *г* CrO_3 в водн. CH_3COOH и кипячении 3 часа с 7 *г* NaJ в ацетоне образуется смесь **IV** и **V**, разделенная хроматографированием, выход **IV** 200 *мг*, V 1,25 *г*. Судя по $[\alpha]D$, А содержит ~ и 30% **II**.

В. Коптюг

64598. **Стероидные сульфоэфиры. Часть II. Метилсульфаты холестанола-3β и холестерина. Мак-Кенна, Норымберский** (Steroid sulphates. Part II. Cholestan-3β-yl methyl sulphate and cholesteryl methyl sulphate. Mckenna Jean, Norymberski J. K.), J. Chem. Soc., 1957, Sept., 3893—3900 (англ.)

Дается метод приготовления стероидных сульфоэфиров и исследуется их сольволиз. При взаимодействии диазометана (I) и пиридиновых солей кислых сульфоэфиров холестанола-3β (II) или холестерина (III) (см. часть I, РЖХим, 1958, 18078) получены соответственно метилсульфат холестанола-3β (**IIa**) и метилсульфат холестерина (**IIIa**). **IIa** с NaJ или KOH

II, IIa–д   III, IIIa–e   VIII, VIIIa

II, III R = $C_5H_5N \cdot HSO_3$; **IIa**, **IIIa** R = CH_3OSO_2, **б** R = $NaOSO_2$; **в** R = $KOSO_2$, **г** R = $C_5H_5N^+CH_3 \cdot SO_3^-$, **д** R = H; **IIIe** R = C_2H_5, **VIII** R = H, **VIIIa** R = CH_3

легко образует соответственно Na(**IIб**) или K(**IIв**)-соли. С пиридином **IIa** дает соль метилпиридиния (**IIг**). В **IIг** катион был характеризован в виде пикрата продукта восстановления — метилпиперидина (**IV**), анион — в виде **IIб**. Аналогично реагирует **IIIa** с NaJ и KOH, давая соответственно Na- и K-соли кислого сульфоэфира холестерина (**IIIб** и **IIIв**); с пиридином образуется N-метилпиридиниевая соль (**IIIг**), из продуктов восстановления которой выделены **IV** и **IIб**. При прохождении через нейтрал. окись алюминия **IIa** изменяется и из продуктов р-ции выделены **IIa**, смесь Δ^2-холестена (**V**), Δ^3-холестена (**VI**) и холестанол-3α (**VII**). В тех же условиях из **IIIa** получены холестерин (**IIIд**) и 3,5-циклохолестанол-6β (**VIII**). Нагревание **IIa** в CH_3OH привело к смеси **V**, **VI**, 3α-метоксихолестана (**VIIa**) и холестанола-3β (**IIд**). Тот же процесс в присутствии CH_3COOK дал **IIв**, смесь **V** и **VI** и **VIIa**. В кипящем водн. ацетоне из **IIa** образуется смесь **V** и **VI**, **VII** и **IIд**. В присутствии CH_3COOK основным продуктом р-ции явился **IIв**. Из продуктов ацетолиза **IIa** в присутствии CH_3COOK после щел. гидролиза выделены **V** и **VI**, **VII** и **IIд**. Р-ции сольволиза **IIIa** протекают с бо́льшей легкостью по сравнению с аналогичными р-циями **IIa**. Из **IIIa** в спирте получен **IIIe**, в CH_3COOH получен ацетат **IIIд**, последний после гидролиза дал смесь **IIIa** и **IIIд**. В кипящем водн. ацетоне получен **IIIд**. В присутствии CH_3COOK из **IIIa** в CH_3OH образуется 6β-метокси-3,5-циклохолестан (**VIIIa**). Результаты, полученные для **IIa** объясняются разрывом связи CH_3—O или $C_{(3)}$—O в начальной стадии р-ции. В случае **IIIa** предполагается исключительный разрыв $C_{(3)}$—O. К р-ру 1,5 *г* **II** в $CHCl_3$-эфира добавляют избыток эфирного р-ра **I**, через 1 мин. разбавляют р-р охлажд. эфиром и после обычной обработки получают 930 *мг* **IIa**, т. пл. 115,5—116,5° (из гексана), $[\alpha]D$ +21° (*с* 1,21). Аналогично из **III** получают **IIIa**, выход 85%, т. пл. 103—104° (из гексана). К 170 *мг* **IIa** добавляют 90 *мг* NaJ в 40 *мл* ацетона и через 3 часа фильтруют осадок **IIб**, выход 164 *мг*, т. пл. 173—175°. Из **IIIa** в этих условиях образуется **IIIб**, т. пл. 184—185° (из CH_3OH). 45 *мг* **II** в эфире обрабатывают 1 н. KOH в водн. метаноле, выделяют 43 *мг* **IIв**, т. пл. 253°. Аналогично из 42 *мг* **III** получают 39 *мг* **IIIв**, т. пл. 225—226° (из сп.). Смесь 1 *мл* пиридина и 100 *мг* **IIa** в 20 *мл* эфира оставляют на 12 час., после кристаллизации осадка из диэтилформамида-спирта получают **IIг**, т. пл. 175—177°, $[\alpha]D$ + 19° (*с* 0,98). Из **IIIa** в этих условиях получают **IIIг**, т. пл. 165—167,5°, $[\alpha]D$ —28° (*с* 0,090). 96 *мг* **II** хроматографируют на 5 *г* Al_2O_3, получают 8 *мг* смеси **V** и **VI** (из петр. эфира) с т. пл. 69—71°, $[\alpha]D$ +60° (*с* 0,64), 26 *мг* **IIa** (из петр. эф.-бзл., 9 : 1), 5 *мг* **VII** (из бзл.), т. пл. 183—185°. Аналогично из 294 *мг* **IIIa** получают 12 *мг* неизвестного продукта (из петр. эф.), $[\alpha]D$ —33° (*с* 0,80), $\lambda_{макс}$ 236 $m\mu$ (ε 8150), 118 *мг* **VIII** (из бзл. и бзл.-эф.), т. пл. 73—75° (из водн. ацетона), $[\alpha]D$ +50° (*с* 1,10), 60 *мг* **IIIд** (из бзл.-эф., 1 : 1). Кристаллизацией **VIII** из абс. спирта получают Δ^5-3β-этоксихолестен (**IIIe**), т. пл. 87—90°, $[\alpha]D$ —37° (*с* 0,87). Кипятят 190 *мг* **IIa** в 25 *мл* CH_3OH 12 час. и хроматографируют продукты р-ции на Al_2O_3, получают 10 *мг* **V** + **VI** (из петр. эф.), 20 *мг* неизвестного продукта (из петр. эф.), 60 *мг* **VIIa** (из петр. эф.), т. пл. 64—66°, $[\alpha]D$ +23° (*с* 1,00), 61 *мг* **IIд** (из бзл.-эф.), т. пл. 142°, $[\alpha]D$ +24° (*с* 0,75). Аналогично из 128 *мг* **IIIa** после 3 час. кипячения в спирте получают 110 *мг* **IIIe**. Смесь 344 *мг* **IIa**, 520 *мг* CH_3COOK и 70 *мл* CH_3OH кипятят 15 час., охлаждают и фильтруют 230 *мг* **IIв**, растворимую в эфире часть продуктов р-ции хроматографируют на Al_2O_3, получают 23 *мг* **V** + **VI** и 60 *мг* **VIIa**. Аналогично из 400 *мг* **IIIa** после 5 час. кипячения получают 306 *мг* **VIIIa**, т. пл. 77,5—80° (из ацетона), $[\alpha]D$ +53° (*с* 1,71). Р-р 115 *мг* **IIa** в водн. ацетоне (1 : 4) кипятят 5 час. и из растворимой в эфире части продуктов р-ции после хроматографирования на Al_2O_3 получают 14 *мг* **V** + **VI** (из петр. эф.), 39 *мг* **VII** (петр. эф.-бзл, 1 : 1) и 5 *мг* **IIд** (из бзл.-эф., 19 : 1); из водн. фракции после подкисления до pH 1 и экстрагирования эфиром получают 17 *мг* **IIд**. В этих условиях из 115 *мг* **IIIa** получают 77 *мг* **IIIд**. Р-р 200 *мг* **IIa** и 200 *мг* CH_3COOK в водн. ацетоне (1 : 4) кипятят 13 час., охлаждают и отфильтровывают **IIв**, выход 159 *мг*. Из эфирных экстрактов после хроматографирования на Al_2O_3 получают 16 *мг* **V** + **VI** (из петр. эф.-бзл., 19 : 1) и 19 *мг* **VIIa** (из бзл.). Из 125 *мг* **IIa** и 115 *мг* CH_3COOK в 13 *мл* CH_3COOH после кипячения 7 час. и последующего омыления продукта р-ции кипящим 1 н. KOH в CH_3OH и хроматографирования на Al_2O_3 получают 52 *мг* **V** + **VI** (из петр. эф.), 33 *мг* **VII** и 5 *мг* **IIд**. Аналогично из 94 *мг* **IIIa**, 130 *мг* CH_3COOK в 10 *мл* CH_3COOH через 7 дней при 20° получают (после омыления продуктов р-ции KOH в CH_3OH) 48 *мг* **VIII** и 18 *мг* **IIIд**.

Э. Мистрюков

64599. ***Желчные кислоты и стероиды. 49. Получение некоторых оксикопростанов; копростандиол-3α,7α, и -3α,12α.* Бергстрём, Крабиш** (Preparation of some hydrozycoprostanes; 3α,7α- and 3α,12α-dihydroxycoprostane. Bile acids and steroids 49. Bergström Sune, Krabisch Lennart), Acta chem. scand., 1957, 11, № 6, 1067 (англ.)

Описано получение оксикопростанов электролизом смеси желчной к-ты и $(CH_3)_2CHCH_2COOH$ (I). Охлажденную до 0° смесь 2 *г* дезоксихолевой к-ты, 13,5 *мл* **I** и р-ра CH_3ONa (из 290 *мг* Na) в 500 *мл* CH_3OH подвергали электролизу 80 мин. (сила тока 4,2 *а*) между Pt-пластинками (5,2 *см*^{2}), расположенными на расстоянии 0,2 *см* одна от другой. После обычной обработки и хроматографирования на SiO_2 выделили 550 *мг* копростандиола-3α,12α, т. пл. 108—110°, $[\alpha]^{20}D$ +45°. Аналогично из хенодезоксихолевой к-ты и литохолевой к-ты получили копростандиол-3α,7α, т. пл. 84—86°,

$[\alpha]D$ +14,1°, и копростанол-3α, т. пл. 116—118°, $[\alpha]^{20}D$ +30,7°. Сообщение 48 см. РЖХимБх, 1958, 15518.

С. Ананченко

64600. *Бис*-гидроперекиси стероидов. Веллюз, Амьяр, Матьё, Варнан, Мартель, Вальс (*Bis*-Hydroperoxydes Steroides. Velluz Léon, Amiard Gaston, Mathieu Jean, Warnant Julien, Martel Jacques, Valls Jacques), Croat. chem. acta, 1957, 29, № 3—4, 255—262 (франц.; рез. сербо-хорв.)

Обзор работ Беллюза и сотрудников по изучению *бис*-гидроперекисей, полученных из различных 3, 17- и 20-кетостероидов (РЖХим, 1957, 68971, 71758; 1958, 8112). Рассматривается механизм перехода *бис*-гидроперекисей стероидов в секостероиды.

Л. Бергельсон

64601. О стероидах. XXXI. Синтез Δ^{15}-андростенол-3β-она-17. Файкош (O steroidech. XXXI. Synthesa 3β-hydroxy-17-ketoandrostenu-(15). Fajkos Jan), Chem. listy, 1957, 51, № 10, 1885—1893 (чешск.)

Кипячением диацетата Δ^{16}-андростендиола-3β, 17 (I) с N-бромсукцинимидом в течение 20 мин. в CCl_4, после вымывания сухого остатка петр. эфиром, получают ацетат 16α-бромандростанол-3β-она-17 (II), выход 65%, т. пл. 171—172° (из сп.), $[\alpha]D$ +36,5° (*c* 3,15). Аналогично, но при облучении УФ-светом, из I получают продукт, из которого после хроматографирования на щел. Al_2O_3 (активность равна 1) и вымывания последовательно петр. эфиром, петр. эфиром-C_6H_6 (4 : 1 и 3 : 1), C_6H_6, C_6H_6-эфиром (3 : 1), эфиром выделяют I, ацетат андростанол-3β-она-17 (III), т. пл. 104° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ +69° (*c* 2,42), II и 16β-эпимер II (IV), т. пл. 147—148° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ +89° (*c* 2,33). Образование IV происходит при эпимеризации II на Al_2O_3 с выходом 50%. 20 *г* I обрабатывают при УФ-облучении N-бромсукцинимидом, фильтруют и фильтрат бромируют р-ром Br_2 в CCl_4 при т-ре —5° до прекращения его поглощения. Кристаллизацией продукта р-ции выделяют ацетат 15β,16α-дибромандростанол-3β-она-17 (V), выход 27%, т. пл. 220—221°, $[\alpha]^{20}D$ —12,5° (*c* 2,74). Из маточного р-ра после 24-часового стояния с метанольным р-ром HBr выделяют 16α-бромандростанол-3β-он (VI), т. пл. 164—165°, $[\alpha]^{20}D$ +52° (*c* 2,18). Р-р V в $CHCl_3$ встряхивают 4 часа с метанольным р-ром HBr при 18°, получают 15β,16α-дибромандростанол-3β-он-17 (VII), выход 68%, т. пл. 137—140° (разл., из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ —5,5° (*c* 3,6). Дебромированием V в смеси CH_3COOH и спирта при помощи Zn-порошка (1,5 часа, 45°) получают ацетат Δ^{15}-андростенол-3β-она-17 (VIII), выход 60%, содержащий ~ 15% III, с которым образует смешанные кристаллы, не дающие депрессии т-ры плавления. Т-ра плавления неочищ. VIII 135—136° (из бзн.), $[\alpha]^{20}D$ —36° (*c* 2,98); чистый VIII имеет т. пл. 137—138° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ —56° (*c* 1,75). При аналогичном дебромировании VII образуется Δ^{15}-андростенол-3β-он-17 (IX), выход 72%, т. пл. 163—164° (из ацетона-петр. эф.) $[\alpha]^{20}D$ —65° (*c* 2,02). При гидрировании VIII на 5%-ном Pd/$CaCO_3$ в пиридине образуется III, выход 83%. Ацетат андростанол-17β-она-3 (X) кипятят с изопропенилацетатом в присутствии H_2SO_4 с частичной отгонкой последнего, реакционную смесь разбавляют C_6H_6, выливают в большее кол-во петр. эфира, фильтруют через щел. Al_2O_3 (активность равна 1) и получают диацетат Δ^2-андростендиола-3,17β (XI), выход 74%, т. пл. 173—174° (из бзл.-петр. эф.), $[\alpha]^{20}D$ +41° (*c* 2,78). Аналогичная обработка тестанол-17β-она-3 (XII) приводит к диацетату Δ^3-тестендиола-3,17β (XIII), выход 65%, т. пл. 102—103°, $[\alpha]^{20}D$ +35,5° (*c* 2,09). Бромированием 1,8 *г* XI, проведенным при УФ-облучении, как в случае I, получают (после хроматографирования): 28 *мг* XI, 50 *мг* X, 85 *мг* ацетата 2α-бромандростанол-17β-она-3, т. пл. 175—177° (из CH_3OH-бзл.), $[\alpha]^{20}D$ +32° (*c* 2,48); 410 *мг* ацетата Δ^1-андростенол-17β-она-3 (XIV), т. пл. 116—118°, $[\alpha]^{20}D$ +43° (*c* 2,17), 45 *мг* ацетата тестостерона (XV), т. пл. 142—143° (из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{20}D$ +89° (*c* 2,46). Аналогичное бромирование 2 *г* XIII дало после хроматографирования: 25 *мг* XIII, 120 *мг* XII и 720 *мг* XV. Приведены данные УФ-спектров для VIII, IX и XIV. $[\alpha]D$ определены в $CHCl_3$. Сообщение XXX см. РЖХим, 1958, 43485.

Antonín Ernr

64602. О стероидах. XXXII. Синтез и реакции Δ^{15}-производных андростана. Файкош (O steroidech. XXXII. Synthesa a reakce Δ^{15}-derivátu androstanu. Fajkoš Jan), Chem. licty, 1957, 51, № 10, 1894—1905 (чешск.)

Конфигурация заместителей при $C_{(15)}$ и $C_{(16)}$ в ацетате 15β,16α-дибромандростанол-3β-она-17 (I), получение которого описано ранее (см. пред. реф.), вытекает из следующих р-ций: I, т. пл. 215° (из $CHCl_3$-ацетона), $[\alpha]^{20}D$ —9° (*c* 2,28), образуется бромированием ацетата Δ^{15}-андростенол-3β-она-17 (II) в $CHCl_3$ в присутствии следов пиридина при т-ре —10°. При бромировании атомы брома становятся в *транс*-положение; HBr в CH_3COOH не вызывает изменения I. При восстановлении I с помощью $NaBH_4$ в смеси спирта и диоксана (24 часа при 0°) образуется 3-ацетат 15β,16α-дибромандростандиола-3β,17β (III), выход 24%, т. пл. 216—217° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ —13,2° (*c* 1,62), который ацетилированием $(CH_3CO)_2O$ в пиридине дает диацетат 15β,16α-дибромандростандиола-3β,17β (IV), т. пл. 195°, $[\alpha]^{20}D$ —34° (*c* 2,83). Окисление III в CH_3COOH при помощи CrO_3 (20 час., 20°) приводит к I (80%). Из этих р-ций видно, что I имеет стабильную конфигурацию. При кипячении 72 часа IV со спирт. р-ром KOH получают не содержащий брома маслянистый продукт, который по данным ИК-спектра не содержит карбонильной группы. Это говорит за то, что бром при $C_{(16)}$ и OH при $C_{(17)}$ находятся в *транс*-положении. Восстановительное дегалогенирование IV на 5%-ном Pd/$CaCO_3$ в спирте при повторном прибавлении свежего катализатора приводит к известному диацетату андростандиола-3β,17β (V), выход 60%, т. пл. 127—128° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ —5° (*c* 2,15). При бромировании Δ^{15}-андростенол-3β-она-17 (VI) образуется 15β,16α-дибромандростанол-3β-он-17 (VII), т. пл. 138—139° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ —6,2° (*c* 2,82). VII ацетилируется $(CH_3CO)_2O$ в пиридине (20 час., 20°) с одновременным дегидрогалогенированием и дает ацетат Δ^{15}-16β-бромандростенол-3β-она-17 (VIII), выход 79%, т. пл. 147—148° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ —79,5°. VIII образуется также из I при стоянии 20 час. в пиридиновом р-ре при 20° (выход 72%) или же при стоянии 15 час. со смесью диоксан-спирт-водн. р-р $KHCO_3$. При гидрировании на 5%-ном Pd/$CaCO_3$ в спирте из VIII образуется ацетат андростанол-3β-она-17, выход 78% т. пл. 104°, $[\alpha]^{20}D$ +71° (*c* 1,95). Восстановление VIII при помощи $NaBH_4$ (18 час., при 0°, в спирте) приводит к известному 3-ацетату 16β-бромандростандиола-3β,17β, т. пл. 176—178° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ —18,5° (*c* 2,35); диацетат, т. пл. 149—150° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ +41° (*c* 2,32). При стоянии I в смеси диоксан-CH_3OH-водн. р-р $KHCO_3$ 18 час. при 18° происходит, кроме дегидрогалогенирования, также присоединение CH_3OH с образованием ацетата 15ξ-метокси-16β-бромандростанол-3β-она-17 (IX), выход 55%, т. пл. 187—188° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ +28,5° (*c* 1,75). Образование IX из I через VIII в качестве промежуточной ступени подтверждается тем, что VIII после стояния 18 час. в смеси диоксан-CH_3OH-водн. р-р $KHCO_3$ дал IX (82%). После стояния VII в пиридине (20 час., 18°) образуется Δ^{15}-16β-бромандростенол-3β-он-17 (X), т. пл. 154—155° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ —88° (*c* 2,02), из которого ацетилированием $(CH_3CO)_2O$ в пиридине

получают VIII, выход 67%. Присоединением CH_3OH к VII образуется 15ξ-метокси-16β-бромандростанол-3β-он-17 (XI), выход 63%, т. пл. 169—170° (при 100° изменяет кристаллич. форму), $[\alpha]^{20}D$ +54° (*c* 1,75). **XI** был получен также с выходом 80% при стоянии 4 часа IX в смеси $CHCl_3$ и метанольного р-ра HBr при 20°. При ацетилировании XI $(CH_3CO)_2O$ в пиридине образуется IX (73%). При восстановлении **IX** с помощью $NaBH_4$ (15 час. при 0° в спирте) и ацетилировании полученного маслянистого бромгидрина (**XII**) $(CH_3CO)_2O$ в пиридине образуется диацетат 15ξ-метокси-16β-бромандростандиола-3β,17β (**XIII**), выход 42%, т. пл. 160—161° (из CH_3OH), $[\alpha^{20}D$ —23° (*c* 1,74). Неочищ. XII, окисленный при помощи CrO_3 в CH_3COOH, дал 66% IX. Следовательно, **XII** или же XIII имеют неизменную конфигурацию заместителей при $C_{(15)}$ и $C_{(16)}$. Кипячением 70 час. **XIII** со спирт. KOH получают не содержащий брома продукт, который показал максимум карбонильной группы в пятичленном кольце (1736 *см*$^{-1}$). Это свидетельствует о взаимной *цис*-конфигурации Br и OH при $C_{(16)}$ и $C_{(17)}$ в XII и XIII. Кипячение 3 часа неочищ. XII с Zn-порошком в спирте с последующим хроматографированием получен ацетат Δ^{16}-15ξ-метоксиандростенола-3β (**XIV**), выход 22%, т. пл. 101—102° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ —107° (*c* 2,65). Действием 20 час. надбензойной к-ты при т-ре —4° на **XIV** в $CHCl_3$ получают ацетат 15ξ-метокси-16α,17α-эпоксиандростанола-3β, выход 82%, т. пл. 121—122 (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ -56° (*c* 1,60). При стоянии 20 час. II со смесью CH_3OH-водн. р-р K_2CO_3 получают ацетат 15ξ-метоксиандростанол-3β-она-17 (**XV**), выход 61%, т. пл. 148—149° (из бзн.), $[\alpha]^{20}D$ +19° (*c* 2,56). Аналогично из VI образуется 15ξ-метоксиандростанол-3β-он-17, выход 70%, т. пл. 165—168° (из водн. ацетона), $[\alpha]^{20}D$ +31° (*c* 2,15), который при ацетилировании дает **XV**. При восстановлении II с помощью $NaBH_4$ (18 час. при 0° в спирте) образуются насыщ. диоксипроизводное, которое после ацетилирования $(CH_3CO)_2O$ в пиридине дает V, выход 65%. Восстановление II при помощи $LiAlH_4$ (2 часа при 18° в эфире) и ацетилирование неочищ. ненасыщ. диола дают диацетат Δ^{15}-андростендиола-3β,17β (XVI), выход 60%, т. пл. 142—143° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ —45° (*c* 2,32), который при гидрировании над Pt в CH_3COOH переходит в **V**, выход 70%. XVI образуется также (71%) дебромированием **IV** при помощи Zn-порошка в смеси спирт-CH_3COOH в течение 1,5 часа при 50°. Омылением **XVI** метанольным NaOH (18 час., 27°) получают моногидрат Δ^{15}-андростендиола-3β,17β (XVII), выход 62%, т. пл. 196—197° (из этилацетата), $[\alpha]^{20}D$ —27,2° (*c* 2,10; сп.). **XVII** встряхивают со свежеприготовленным MnO_2 в $CHCl_3$, продукт ацетилируют $(CH_3CO)_2O$, образующийся жидкий ацетат бромируют в CCl_4 при 0°, получают I, выход 20%. Приведены данные УФ-спектров **IX**, **X**, кривые УФ-спектров X и ИК-спектров **VI**, **X** и **XVII**. $[\alpha]^{20}D$ определены в $CHCl_3$, исключения оговорены.

Antonín Emr

64603. **Исследования в области синтеза кортизона. Часть XX. Инфракрасные спектры поглощения α-галоидкетостероидов. Камминс, Пейдж** (Studies in the synthesis of cortisone. Part XX. The infrared absorption of α-halogeno-oxo-steroids. Cummins E. G., Page J. E.), J. Chem. Soc., 1957, Sept., 3847—3858 (англ.)

Исследованы ИК-спектры поглощения в районе от 4000 до 400 *см*$^{-1}$ для циклогексанонов, кетостероидов, кетостероидных сапогенинов, α-галоидкетостероидов, α-бромкетотритерпеноидов и родственных им в-в и рассмотрен вопрос о влиянии α-галоидного заместителя на частоту CO в кетостероидах и тритерпеноидах. В отличие от скелетной и углерод-водородной (низкочастотный район) деформации связи в карбонильных и ацетатных группах, являющихся идентичными вне зависимости от типа замещения, частоты связи C—Hal сильно меняются в зависимости от местоположения заместителя. Так, экваториальный Cl вызывает смещение карбонильной частоты на 18—25 *см*$^{-1}$, экваториальный Br на 15—22 *см*$^{-1}$, а экваториальный йод на 8 *см*$^{-1}$, в то время как полюсный Cl вызывает смещение всего на 2—9 *см*$^{-1}$, Br на ±3 *см*$^{-1}$ и йод на минус 4 *см*$^{-1}$. Приведены таблицы, показывающие изменение CO частоты в зависимости от пространственной конфигурации галоидкетостероидов и галоидкетотритерпеноидов, частоты и коэф. мол. экстинкции (КМЭ) (низкочастотный район) для циклогексанона и родственных в-в, для стероидов и тритерпеноидов, изменение КМЭ в низкочастотном районе в зависимости от структуры заместителя, для моно-α-галоидкетостероидов, ди-α-галоид-3-кетостероидов, α-бромкетотритерпеноидов, а также в сравнение частот и КМЭ галоидхолестанов с α-галоидхолестанонами. Спектры циклогексанонов стероидов, изосапогенинов и тритерпеноидов снимались в районе 400—650 *см*$^{-1}$ на 2-лучевом спектрографе модели 21 Perkin-Elmer Corporation, с призмой из NaCl, кювета 0,8 *мм* в 1- и 2%-ном р-рах CS_2, а район 1000—400 *см*$^{-1}$ на призме KCl, кювета 2 *мм* в 2%-ном р-ре CS_2. Часть XIX см. РЖХим, 1958, 54028.

С. Ананченко

64604. **Стероидные сапогенины. XXXVI. Изомеры диосгенина и тигогенина с бромированной боковой цепью. Уолл, Джонс** (Steroidal sapogenins. XXXVI. Side chain bromination isomers of diosgenin and tigogenin. Wall Monroe E., Jones Howard W.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 2, 3222—3227 (англ.)

Бромирование ацетата диосгенина (I) приводит к ацетату 5α,6β,23a-трибромдиосгенина (II) и его 23b-эпимеру (III), строение которых установлено по спектрам и по аналогии с бромированием холестерина. Обработка II и III NaJ превратила их в ацетат 23a-бромдиосгенина (IV) и ацетат 23b-бромдиогенина (V), соответственно. Гидрированием **IV** получен ацетат 23a-бромтигогенина (VI), а гидрированием **V** — ацетат 23b-бромтигогенина (**VII**), полученные также бромированием ацетата тигогенина (VIII). Восстановлением **VI** и **VII** Zn и CH_3COOH получен **VIII**. Как **IV** и **V**, так **VI** и **VII** не изомеризовались при обработке HBr или CH_3COOH. Дейтерирование **I**, **IV** и **V** привело к 23,23-дейтеро-I (**Ia**). Бромирование I большим избытком Br_2 позволило получить два ацетата тетрабромдиосгенина (**IX**) и (**X**), из которых **IX** приписано строение ацетата 5α,6β,23,23-тетрабромдиосгенина. Обработка и **IX** и **X** NaJ привела к ацетату 23,23-дибромдиосгенина (**XI**). Бромирование 18,24 *г* **I** в CH_3COOH и HBr (19,2 *г* Br_2, 15—20°, 2,5 часа) дает 13,5 *г* **II**, т. пл. 158—162° (из ацетона), $[\alpha]D$ —108°, и 4,9 *г* **III** (выпадает сразу после бромирования), т. пл. 174—176° (из ацетона), $[\alpha]D$ —112°. Кипячение 1 *г* **II** с NaJ в спирте (2 часа) и хроматографирование на SiO_2 приводит к **IV**, т. пл. 171—175° (из ацетона-CH_3OH), $[\alpha]D$ —111°. Аналогично из 1 *г* **III** получен **V**, т. пл. 195—198° (из ацетона-CH_3OH), $[\alpha]D$ —138°. Гидрирование **IV** с PtO_2, в CH_3COOH (5 час.) или в эфире с CH_3COOH или в спирте с HCl дает **VI**, т. пл. 204—208° (из ацетона). Гидрирование в течение 15 час. приводит к 3-ацетату дигидротигогенина. Аналогично из **V** получен **VII**, т. пл. 222—229°. Бромирование 9,16 *г* **VIII** (4,8 *г* Br_2) в CH_3COOH дает 1,5 *г* **VI**, т. пл. 205—210° (из ацетона), $[\alpha]D$ —60°, и 1,2 *г* **VII**, т. пл. 220—230° (из ацетона), $[\alpha]D$ —60°, и 1,2 *г* **VII**, т. пл. 220—230° (из ацетона), $[\alpha]D$ —81°. Бромирование 9,12 *г* **I** с 12,8 *г* Br_2 в CH_3COOH (75 час., 15—20°) приводит R 0,3 **IX**, т. пл. 177—180° (из ацетона), $[\alpha]D$

—105°, 0,2 *г* X, т. пл. 188—191° (из ацетона), $[\alpha]D$ —43° (разделены хроматографически на SiO_2). Кипячение 0,1 *г* IX или X с NaJ в спирте превращает их в XI, т. пл. 193—198° (из ацетона), $[\alpha]D$ —94°. С другой стороны, 9,16 *г* VIII при бромировании в CH_3COOH (24 часа, 20°) и последующем хроматографировании на SiO_2 дали 0,5 *г* 23,23-дибромтигогенина (XII), т. пл. 199—200° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —68°, и 0,06 *г* другого дибромида (XIII), т. пл. 178—182° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —40°. XII был так же получен гидрированием XI на PtO_2 в эфире и CH_3COOH. Кипячение XIII с NaJ в спирте привело к XII, а восстановление XII и XIII Zn и CH_3COOH привело к VIII. Все $[\alpha]D$ определены в $CHCl_3$ при 25°. В статье приведены ИК-спектры всех полученных соединений. Сообщение XXXV см. РЖХим, 1958, 36337. А. Камерницкий

64605. Псевдоконгидрин; прямая корреляция конфигурации $C_{(2)}$ с конфигурацией α-аминокислот. Баленович, Штимац (Pseudoconhydrine; direct correlation of the configuration at $C_{(2)}$ with that of α-amino acids. Balenović K., Stimac N.), Croat. chem. acta, 1957, 29, № 3—4, 153—156 (англ.; рез. сербо-хорв.)

Полученная окислением псевдоконгидрина (I) (+)-β-амино-*н*-капроновая к-та (II) синтезирована из L-норвалина (III) через N-фталоил-L-норвалин (IV) → → N-фталоил-L-норвалинилхлорид (V) → (—)-1-диазофталимидогексанон-2 (VI) → метиловый эфир (+)β-фталимидо-*н*-капроновой к-ты (VII) → II, чем установлена конфигурация II и I. Смесь 0,13 моля III и 0,15 моля фталевого ангидрида нагревают 2 часа при 125—130°, получено 88,7% IV, т. пл. 97° (из бзл.-центр. эф.), $[\alpha]^{24}D$ —22,1±1° (*c* 1,06; сп.). Кипячением 30 мин. 0,04 моля IV и 30 *мл* $SOCl_2$ в 20 *мл* C_6H_6 получено 97,3% V, т. кип. 105—108°/0,04 *мм*, $[\alpha]^{16}D$ —45,5±1° (*c* 0,34; бзл.). К 0,04 моля V в 50 *мл* эфира прибавляют р-р CH_2N_2 [из 30 *г* $NH_2CON(NO)CH_3$], через 24 часа при 0° получено 97% VI, $[\alpha]^{17}D$ —70±1° (*c* 1,08; бзл.). К кипящему р-ру 0,02 моля VI в 40 *мл* CH_3OH добавляют 4 порциями суспензию Ag_2O в CH_3OH (из 1,5 *г* $AgNO_3$) за 3 часа и кипятят еще 4 часа; упариванием и экстракцией получено 64,2% VII, т. кип. 125—127°/0,01 *мм*, $[\alpha]^{16}D$ +7,1±1° (*c* 0,35; CH_3OH). Р-р 0,01 моля VII в 15 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 18 *мл* 48%-ной HCl кипятят 10 час., получено 84,4% II, т. возг. 155°/0,01 *мм*, т. пл. 203,5° (из сп.; возгонка), $[\alpha]^{15}D$ +61±1° (*c* 1,04; вода); +36±0,5° (*c* 0,29; 5 н. HCl), +13±1° (*c* 0,35; 2 н. NaOH). Л. Шаховский

64606. Корреляция конфигурации оптически активных нор-*псевдо*-эфедрина и аланина. Флеш, Марковац-Прпич (The correlation of configuration of optically active nor-*pseudo*-ephedrine and alanine. Fleš D., Markovac-Prpić A.), Croat. chem. acta, 1957, 29, № 3—4, 186—187 (англ.; рез. сербо-хорв.)

Проведен синтез L- и D-нор-*псевдо*-эфедринов (I) из L- и D-аланина, чем установлена конфигурационная корреляция между их антиподами и конфигурационное родство $C_{(2)}$-атома у хлорамфеникола и D-I. К 0,05 моля $AlCl_3$ в 30 *мл* C_6H_6 при кипении добавляют 0,021 моля N-фталоил-D-аланилхлорида в 20 *мл* C_6H_6, кипятят 3 часа, получено 92% D-α-фталимидопропиофенона, т. пл. 81—82° (из 75%-ного сп.), $[\alpha]^{20}D$ +165,5° (*c* 1,44; сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 210—212° (из сп.). Аналогично получен L-антипод. 0,0125 моля кетона и 0,0345 моля (*изо*-$C_3H_7)_3Al$ в 70 *мл* *изо*-C_3H_7OH нагревают до начала слабой отгонки ацетона (5 час.); получен D-*трео*-1-фенил-1-окси-2-фталимидопропан (60%), т. пл. 159—160° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ —111,3° (*c* 0,93; бзл.); аналогично получен L-антипод, т. пл. 156—157°, $[\alpha]^{20}D$ +108° (*c* 1,22; бзл.); равная смесь D- и L-карбинолов имеет т. пл. 130—132. Р-р 0,0051 моля карбинола в 14 *мл* спирта кипятят 2 часа с 14 *мл* 1 *м* $N_2H_4 \cdot H_2O$ в спирте, р-ритель упаривают, остаток с 25 *мл* 10%-ной HCl нагревают 10 мин. при 50°, из фильтрата получен хлоргидрат D-*трео*-1-фенил-1-окси-2-аминопропана, выход 85%, т. пл. 178—179° (испр.; из сп.-эф., 1 : 2), $[\alpha]^{30}D$ —42,9° (*c* 1,825; вода). Л. Шаховский

64607. Превращение L(+)-Ψ-эфедрина в L(—)-эфедрин. Чэнь Ци-хуай (Ch'en Chi Hwai), Яосюэ сюэбао, Acta pharmac. sinica, 1957, 5, № 4, 285—288 (кит.; рез. англ.)

5%-ный р-р L(+)-N-ацетил-Ψ-эфедрина (I) [полученного ацетилированием L(+)Ψ-эфедрина (II)] в лед. CH_3COOH кипятят 1,5 часа, отгоняют CH_3COOH, гидролизуют 10%-ным NaOH, получают хлоргидрат L(—)-эфедрина (III). Выход 81—85% на I. В тех же условиях только 24% III превращается в II. Р. А.

64608. Алкалоиды *Crotalaria spectabilis* Roth. Калвенор, Смит (The alkaloids of *Crotalaria spectabilis* Roth. Culvenor C. C. J., Smith L. W.), Austral. J. Chem., 1957, 10, № 4, 474—479 (англ.)

При экстракции *Crotalaria spectabilis* Roth. горячим CH_3OH выделены монокроталин (I) и новый алкалоид спектабилин, $C_{18}H_{25}O_7N$ (II), т. пл. 185,5—186° (из ацетона-петр. эф. и сп.), $[\alpha]^{20}D$ +121° (*c* 1,7; хлф.). Содержание алкалоидов в семенах 5,8%, а в вегетативных частях 0,63%. Щел. гидролиз II [2 часа кипения в водн. р-ре $Ba(OH)_2$] дал ретронецин (III) и маслообразную смесь к-т. Гидролиз II 10%-ной HCl (4 часа, 100°) привел к I и монокроталиновой к-те. Восстановление III с Pt из PtO_2 дало ретронеканол и ангидромонокроталиновую к-ту (IV). При гидрогенолизе II со скелетным Ni выделена ацетилмонокроталиновая к-та. Наличие $OCOCH_3$-группы у II подтверждено микроанализом. Авторы рассматривают II как O-ацетил-I, считая, что $OCOCH_3$ находится у β-OH. Легкость получения IV при восстановлении II объяснена образованием в качестве промежуточного продукта аминокислоты (ср. РЖХим, 1957, 1049). II получен ацетилированием I. При действии кетена на р-р I в $CHCl_3$ выделены II и $C_{17}H_{21}O_7N$ (V), т. пл. 213° (из C_6H_6-петр. эф. и сп.), $[\alpha]^{20}D$ +78,5° (*c* 0,84; сп.). При гидролизе V 10%-ной HCl (3 часа, 100°) получен I. Ацетилирование I CH_3COCl (3 часа кипения) дало диацетил-I (VI) [т. пл. 101° (из петр. эф.), $[\alpha]^{20}D$ +152° (*c* 2,56; сп.)] или (0,5 часа кипения) II. При гидролизе VI 10%-ной HCl (2 часа, 100°) получен I, а при гидролизе 20%-ной HCl (5 час. 100°) I и III. Все т-ры плавления исправлены. Н. Корецкая

64609. Алкалоиды *Crotalaria retusa* L. Калвенор, Смит (The alkaloids of *Crotalaria retusa* L. Culvenor C. C. J., Smith L. W.), Austral. J. Chem., 1957, 10, № 4, 464—473 (англ.)

Из *Crotalaria retusa* выделены монокроталин (I), N-окись ретронецина (II) и новые алкалоиды: ретузин $C_{16}H_{22}O_5N$ (III), ретузамин $C_{19}H_{25}O_7N$ или $C_{20}H_{27}O_7N$ (IV) и основание (V), т. пл. 130—132° (из ацетона). Кол-во N-окисей алкалоидов колебалось в различных образцах от 2 до 70%. III не восстанавливается с Pt из PtO_2 и не обесцвечивает $KMnO_4$. При

гидролизе III водн. $Ba(OH)_2$ (1 час кипения) или спирт. NaOH при 50° получены некристаллич. аминоспирт $C_8H_{15}O_2N$ (VI) [хлоргидрат, т. пл. 116° (из сп.-эф.); пикролонат, т. пл. 162—164°] и равные кол-ва 1,4-лактона α-2,3,4-триметил-4-оксиглутаровой к-ты (VII) [т. пл. 130—131°, $[\alpha]^{20}D$ +3,3° (*c* 1,18; сп.)] и аналогичного лактона β-кислоты, т. пл. 118°, $[\alpha]^{20}D$ —60° (*c* 0,5; сп.) (J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 694). Гидролиз III 2 н. HCl (6 час., 100°) дал **VI** и **VII**. Установлено, что кислотный гидролиз не эпимеризует β-кислоту и, следовательно, в состав III входит α-форма. Авторы предполагают, что **VI** является 7-окси-1-оксиметилпирролизидином (**VIII**), возможно, ластанецином (IX). Предложено строение **III** как эфира VI и VII. На основании сравнения $\Delta[M]_D$ эпимерных пар описанных в литературе, стереоизомеров VIII высказано предположение о возможной идентичности IX и турнефорцидина, эпимером которых авторы считают макронецин. IV поглощает 2 моля H_2 с Pt и PtO_2 с образованием смолообразного тетрагидропроизводного (X). Щел. гидролиз **X** (2 часа, 100° в токе N_2) дал к-ту $C_{10}H_{14}O_6$ (**XI**), т. пл. 181° (разл.; из C_6H_6-ацетона), и полимерный продукт основного характера. Гидролиз **IV** (1 н. NaOH, 2 часа, 100° в токе N_2) привел к смолистому основанию и к-те с т. пл. 178° (разл.; из C_6H_6-ацетона), т-ра плавления смеси с XI 172°. *C. retusa* извлекали горячим CH_3OH, остаток обрабатывали разб. HCl и восстанавливали Zn. Из маточных р-ров после выделения I хроматографией на Al_2O_3 получили III, т. пл. 174—175° (из сп. или ацетона), $[\alpha]^{20}D$ +16,2° (*c* 1,0; хлф.), $[\alpha]^{17}D$ +13° (*c* 1,9; сп.). При аналогичной экстракции семян *C. retusa* выделены I, N-окись **I** (**XII**), **IV**, N-окись IV и V. Из водн. маточных р-ров после извлечения суммы алкалоидов без предварительного восстановления Zn бутанолом извлечен **II**, **XII**, т. пл. 196° (разл.; из ацетона-CH_3OH); пикрат, т. пл. 165—175° (из сп.), получен также окислением I 15%-ной H_2O_2 в спирте. Все т-ры плавления исправлены. Н. Корецкая

64610. **Стереоконфигурация сарпагина. Талапатра, Чаттерджи** (The Stereoconfiguration of sarpagine. Talapatra Sunil Kumar, Chatterjee Asima), Naturwissenschaften, 1958, 45, № 3, 50 (англ.)

На основании конформационного анализа и фитохимич. данных предложена абс. стереохимич. структура сарпагина (I). Возможно, что аймалин, серпинин, аймалидин и раувольфинин имеют ту же конфигурацию сочленений колец *C*/*D*, *C*/E_1, *C*/E_2 и конформацию ванны колец *D*, E_1, E_2. Л. Аксанова

64611. **Полный синтез альстонилинола. Элдерфилд, Фишер** (A total synthesis of alstonilinol. Elderfield Robert C., Fischer Balthasar A.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 2, 332 (англ.)

6-метоксииндол действием $(COCl)_2$ превращают в хлорангидрид 6-метоксииндолил-3-глиоксалевой к-ты, выход 86%. Восстановление последнего $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране приводит к 6-метокситриптофолу (I), выход 79%, т. пл. 96—97°. **I** действием PBr_3 превращают в неустойчивый; β-(6-метоксииндолил-3)-этилбромид, который конденсируют с 5-карбометоксиизохинолином, выход бромида β-(6-метоксииндолил-3)-этил-5-карбометоксиизохинолиния 68% (на I), т. пл. 270° (разл.). Восстановительная циклизация последнего $LiAlH_4$ в эфире приводит к тетрагидроальстонилинолу (II), выход 64%, т. пл. 220—224° (из хлф.-петр. эф.), хлоргидрат, т. пл. 278° (разл.; из абс. сп.). II дегидрируют J_2 и CH_3COOK в CH_3OH, выход йодида альстонилинола (III) 90%, т. пл. 320° (разл.; из CH_3OH). Е. Цветков

64612. **Об алкалоидах из калебасс. Сообщение 28. Тричетвертичное производное калебассина. К установлению брутто-формулы С-калебассина. Бернауэр, Шмид, Каррер** (Ein triquartäres Calebassin-Derivat. Beitrag zur Festlegung der bruttoformel des C-Calebassins. 28. Mitteilung über Calebassen-Alkaloide. Bernauer Karl, Schmid H., Karrer P.), Helv. chim. acta, 1958, 41, № 1, 26—32 (нем.)

Получены данные, устанавливающие наличие в молекуле С-калебассина (I) 40 С- и 2 основных N-атомов. При действии на I сильных к-т образуются соли изокалебассина, напр., перхлорат-гидроперхлорат (**II**) состава $C_{40}H_{50}O_2N_4(ClO_4)_2 \cdot HClO_4$. Полученный метилированием дезоксикалебассина (**III**) $N_{(a)}$-монометилдезоксикалебассин (**IV**) дает пикрат (**IVa**), для которого элементарным анализом, определением NCH_3-групп и пикрат-иона установлена ф-ла $C_{41}H_{53}N_4 \cdot 3C_6H_2O_7N_3$. Показано, что третичное основание из тетрагидрокалебассиноксида (**V**) образует как моно-, так и дичетвертичные соли. Предложены частичные ф-лы III и IV, подтвержденные УФ-спектрами. Хлорид I (**Ia**) (из 251 *мг* пикрата I) в 10 *мл* лед. CH_3COOH и 550 *мг* Zn-пыли нагревают в эвакуированной запаянной трубке 39 час. при 40°, из фильтрата выделяют III в виде пикрата (**IIIa**), $C_{52}H_{54}O_{14}N_{10}$, выход 211 *мг*, т. разл. 288—293° (из ацетона-воды). Хлорид III (**IIIб**) (из 126 *мг* **IIIa**), 10 *мл* CH_3OH, 5 *мл* CH_3J и 0,5 *г* $MgCO_3$ встряхивают 24 часа при 75°, из фильтрата выделяют **IVa**, выход 72 *мг*, т. пл. 175—177° (из ацетона-воды-CH_3OH). К 45 *мг* **Ia** в 1,5 *мл* воды прибавляют 1,5 *мл* конц. $HClO_4$, выпадает II, выход 39,2 *мг*, т. пл. > 300° (из воды). 150 *мг* тетрагидрокалебассинхлорида переводят в **V** на амберлите (OH-форма) и очищают **V** перегонкой при 265—270°/ /0,001 *мм*, фракционным противоточным распределением между C_6H_6 и буферным р-ром (pH 5) и хроматографией на Al_2O_3, выход 7,7 *мг*. Приведены кривые УФ-спектров хлоридов III и IV. Сообщение 27 см. РЖХим, 1958, 54044. Л. Нейман

64613. **Об алкалоидах калебасс и коры *Strychnos*. Каррер** (Ueber Calebassen- und Strychnosrinden-

Alkaloide. Karrer P.), Bull. Soc. chim. France, 1958, № 1, 99—107 (нем.)

Обзор по химии алкалоидов калебасс-кураре и коры различных видов *Strychnos* (С-алкалоиды). Дается характеристика бумажно-хроматографич. разделения смесей С-алкалоидов (наиболее активные и ядовитые алкалоиды имеют наименьшие R_f) и определения числа третичных N-атомов основного характера. Предлагаются частичные ф-лы для мавакурина (I) и флуорокурина (II); обсуждается перегруппировка ε-дигидромавакурина (III) в четвертичную соль (IV). Для пяти важнейших калебасс-алкалоидов (С-курарина, С-калебассина, I, II и дигидротоксиферина) установлено наличие одинаковой группировки (А). С-алкалоид Т (V) идентичен с О-метиловым эфиром сарпагина, выделенного из *Rauwolfia serpentina*, и является переходным типом между индольными С-алкалоидами и алкалоидами типа аймалина и тетрафиллицина; предполагается, что обе группы генетически связаны. Библ. 35 назв.

С. Серебряков

64614. (—)-Гомостахидрин — новый алкалоид, выделенный из семян *Medicago sativa* L. Grimm. Уилер, Мариан ((—)-Homostachydrine, a new alkaloid isolated from the seeds of *Medicago sativa* L. Grimm. Wiehler Gerhard, Marion Léo), Canad. J. Chem., 1958, **36**, № 2, 339—343 (англ.)

Из семян *M. sativa* выделен гомолог стахидрина (I) — (—)-гомостахидрин (II). Сравнением свойств, ИК-спектров и рентгенограмм порошков II и (±)-метилбетаина пипеколиновой к-ты (III) показано, что II обладает структурой III. Из 1 *кг* семян экстракцией 70%-ным спиртом и последующей очисткой через рейнекаты, хлоргидрат (ХГ) и комплексы с $HgCl_2$ выделено 0,63 *г* смеси ХГ I и ХГ II, т. пл. 212—214° (испр.; разл.), $[\alpha]^{26}D$ —15,6° (*c* 1,55; абс. сп.), R_f 0,48 для I и 0,57 для II. 0,5 *г* смеси хроматографируют на целлюлозе, колонку промывают смесью из 100 *мл* *н*-C_4H_9OH, 20 *мл* конц. HCl и 39 *мл* воды, из первых фракций выделяют 0,061 *г* ХГ II, т. пл. 216—217° (испр.; разл., из сп.-эф.) $[\alpha]^{26}D$ —13,3° (*c* 1,43; абс. сп.). 50 *г* α-пиколина окисляют $KMnO_4$, пиколиновую к-ту выделяют в виде ХГ, выход 34 *г*, т. пл. 213—216° (испр., разл.), гидрированием последнего в воде над PtO_2 получают 19,27 *г* ХГ (±)-пиколиновой к-ты (IV), т. пл. 259—262° (испр.; разл., из сп.-бзл.). 6,95 *г* Ag_2O прибавляют к 2,58 *г* IV в 6 *мл* воды, через 4 часа отгоняют 4 *мл* воды, добавляют 5 *мл* CH_3OH и 3,8 *мл* CH_3J, кипятят несколько минут, через 1 час (20°) добавляют 3,8 *мл* CH_3J и кипятят 2,5 часа, действием HCl-газа получают III, выход 43%, т. пл. 210—211° (испр.; разл., из сп.-ацетона).

Е. Цветков

64615. Производные гомопсевдопельтьерина. Полностью енолизированные β-кетоэфиры. Чапман, Мейнуолд (Derivatives of homopseudopelletierine: completely enolic β-ketoesters. Chapman Orville L., Meinwald Gerrold), J. Organ. Chem., 1958, **23**, № 2, 162—165 (англ.)

Синтезированы производные гомопсевдопельтьерина (Iа), (Iб) и йодметилат Iа. Изучение ИК- и УФ-спектров показало, что все соединения полностью енолизированы. 1,34 *г* *транс*-9,10-дигидрофенантрендиол-9,10, 10 *г* $NaBiO_3$, 10 *мл* 3,33 *М* H_3PO_4, 10 *мл* воды и 10 *мл* диоксана перемешивают ~ 2 мин., затем постепенно прибавляют 5 *мл* 85%-ной H_3PO_4, после превращения желтого $NaBiO_3$ в белый $BiPO_4$ смесь перемешивают 1 час, эфиром экстрагируют неочищ. 2,2′-диформилдифенил (II), выход II после очистки через бисульфитное производное 52,7%, т. пл. 60—62°. 3 *г* II и 3 *г* $CO(CH_2COOC_2H_5)_2$ в 20 *мл* абс. спирта смешивают при 10° с 1,6 *мл* 30%-ного р-ра CH_3NH_2, через 12 час. получают Iб, выход 71%, т. пл. 117—118° (из CH_3OH); Iб получить не удалось. 1 *г* Iб в 50 *мл* абс. спирта перемешивают 2 дня в атмосфере азота с р-ром $NaOC_2H_5$ (из 0,12 *г* Na и 10 *мл* абс. спирта), добавляют 10 *мл* 0,5 н. HBr, воду, через 11 дней (0°) получают Iа, выход 82%, т. пл. 130—131° (из CH_3OH); йодметилат (получен при стоянии 2 дня), т. пл. 186—187° (из сп.). При расщеплении йодметилата Iа (кипячение с Na_2CO_3 в водно-спирт. р-ре 7—8 час.) не удалось получить индивидуальных в-в. Опыты по омылению Iа и Iб NaOH и последующему декарбоксилированию не привели к положительному результату, из продуктов р-ции идентифицирован лишь II. Приведены ИК-спектры Iа, Iб и йодметилата Iа и УФ-спектры Iа, Iб и 6-метил-6,7-дигидро-5H-дибензо-[c, e]-азепина.

Е. Цветков

64616. Строение тебаингидрохинона. Уайли, Мейнуолд (The structure of thebainehydroquinone. Wiley George A., Meinwald Jerrold), J. Organ. Chem., 1958, **23**, № 2, 166—168 (англ.)

На основании изучения ИК- и УФ-спектров и хим. свойств тебаингидрохинона (I) и его производных для I предложена структурная ф-ла (Iа), которая лучше объясняет свойства I, чем структура «фенолбетаина» (Schöpf C. и др., Liebigs Ann. Chem., 1938, 536, 216). I получен из тебаинхинона (см. ссылку выше), выход ~ 100%, т. пл. 264—265° (из CH_3OH). I при действии $(CH_3CO)_2O$ (II) в пиридине дает 7-ацетат I, т. пл. 256—257° (из абс. C_6H_6); 10-метиловый эфир I (III), т. пл. 238—240° (из CH_3OH). III ацетилируют действием II в пиридине, получают 7-ацетат III, т. пл. 249—251° (из абс. CH_3OH). 0,5 *г* I смешивают с 1 *мл* CH_3COCl в 5 *мл* диоксана, через 24 часа р-ритель удаляют, остаток обрабатывают 5%-ным $NaHCO_3$ и этилацетатом, получают 10-ацетат I, т. пл. 222—222,5° (из этилацетата-II). I дает также 10-ацетат I при обработке II. Ацилирование 10-ацетата I действием II в пиридине приводит к диацетату I, т. пл. 187—187,7° (из этилацетата-II). При действии CH_3COCl в диоксане на 7-ацетат I не удалось получить чистый диацетат I. CH_2N_2 не метилирует I и его 7- и 10-ацетаты. При действии на I *трет*-C_4H_9OK в *трет*-C_4H_9OH появляется красная окраска, при подкислении окраска переходит в оранжевую и выпадает частично I. I при перемешивании (30 мин.) в абс. C_6H_6 с Ag_2O и Na_2SO_4 дает красно-оранжевый р-р; при действии SO_2 выпадает I. При выпаривании окрашенного р-ра выпа-

дает дегидротебаинхинон (IV), т. пл. 113—115° (из этилацетата). К аналогичному результату приводит, по-видимому, и окисление I HJO_4. Приведены данные ИК-спектров I, 7-ацетата **I, III,** 7-ацетата **III,** 10-ацетата **I,** диацетата **I, IV** и данные УФ-спектров **I, III, IV,** гидрохинона и монометилового эфира гидрохинона.

Е. Цветков

64617. **О получении производного тебаина с анальгетическими свойствами. Митрягина С. Ф., Каневская** С. И., Сб. научн. работ. Моск. фармацевт. ин-т, 1957, 1, 29—37

Продукт конденсации тебаина с акролеином — 6,14-эндоэтенилен-7-формилтетрагидротебаин (I) восстановлен по Меервейну-Понндорфу в присутствии $(C_2H_5O)_3Al$ в 6,14-эндоэтенилен-7-оксиметилтетрагидротебаин (II), т. пл. 67°, хлоргидрат **II,** т. пл. 240°. I восстановлен до II также 1%-ной Na(Hg) в CH_3COOH. I и II обладают анальгетич. активностью типа морфина.

Л. Аксанова

64618. **Синтетические исследования в ряду эметина. Сообщение 1. 2-оксогидробенз-[a]-хинолизин. Бросси, Линдлар, Вальтер, Шнидер** (Synthesen in der Emetin-Reihe. 1. Mitteilung 2-Oxo-hydrobenzo-[a]-chinozine. Brossi A., Lindlar H., Walter M., Schnider O.), Helv. chim. acta, 1958, 41, № 1, 119—139 (нем.; рез. англ.)

Описан синтез различных производных 1,2,3,4,6,7-гексагидро-11 в H-бензо-[a]-хинолизина (I), структурно родственных группе алкалоидов ипекакуаны и протоберберина. Обсуждается стереохимия производных I. 3-алкилзамещ. 2-оксо-I обладают биологич. действием, сходным с действием алкалоидов *Rauwolfia*. К 3,2 *кг* $CH_2(COOC_2H_5)_2$ добавляют по каплям в токе N_2 при 140° 700 *г* β-(циклогексен-1-ил)-этиламина, непрерывно отгоняя спирт (280 *мл*), перегонкой выделяют моноэтиловый эфир β-(циклогексен-1-ил)-этиламида малоновой к-ты (II), выход 900 *г*, т. пл. 46° (из петр. эф.); остаток от перегонки *бис*-[β-(циклогексен-1-ил)-2-этиламид]-малоновой к-ты, т. пл. 106° (из этилацетата). К 150 *г* II в 2 *л* сухого CH_2Cl_2 прибавляют порциями 150 *г* P_2O_5, через 16 час. (20°) кипятят 30 мин. и выливают на лед, подщелачивают Na_2CO_3 до pH 8, из органич. слоя выделяют фракцию, т. кип. 121—130°/0,001 *мм*, растворяют в 1,2 *л* лед. CH_3COOH и гидрируют над 500 *мг* PtO_2 (1 *экв* H_2), р-р подщелачивают

IV а R = R¹ = OCH_3, R^2 = H, R^3 = H, R^4 = C_2H_5; **б** R + R¹ = OCH_2O, R^2 = R^3 = H R^4 = C_2H_5; **в** R = OCH_3, $R^1 = R^2 = R^3$ = H, R^4 = C_2H_5; **г** R = R^1 = R^3 = OCH_3, R^2 = H, R^4 = C_2H_5; **д** R = R^1 = OCH_3, R^2 = H, R^3 = C_2H_5, R^4 = CH_3; **е** R = R^1 = OCH_3, R^2 = H, R^3 = $CH_2CH(CH_3)_2$, R^4 = CH_3; **Va** R = C_2H_5, R^1 = H; **б** R = C_2H_5 R^1 = CH_3; **в** R = C_4H_9, R^1 = CH_3; **г** R = *изо*-C_4H_9, R^1 = CH_3; **VI а** R = R^1 = CH_3, R^2 = C_2H_5, R^3 = H; **б** R = R^1 = OH, R^2 = C_2H_5, R^3 = H; **в** R = R^1 = OC_2H_5, R^2 = C_2H_5, R^3 = H; **г** R = R^1 = OCH_3, R^2 = C_4H_9, R^3 = H; **д** R = R^1 = OCH_3, R^2 = *изо*-C_4H_9, R^3 = H; **е** R = R^1 OH, R^2 = *изо*-C_4H_9, R^3 = H; (для всех **VI ж — п** R = R^1 = OCH_3); **ж** R^2 = $COOC_2H_5$, R^3 = H; **з** R^2 = $COOCH_3$, R^3 = H; **и** R^2 = R^3 = H; **к** R^2 = $COOC_2H_5$, R^3 = C_2H_5; **л** R_2 = H, R^3 = C_2H_5; **м** R_2 = $COOC_2H_5$, R^3 = $CH_2CH(CH_3)_2$; **н** R^2 = H, R^3 = $CH_2CH(CH_3)_2$; **о** R^2 = $CH_2CH=CH^2$, R^3 = H; **п** R^2 = C_3H_7, R^3 = H; **XII а** R = H, R^1 = R^2 = C_2H_5; **б** R = H, R^1 = CH_3, R^2 = C_2H_5; **в** R = R^1 = C_2H_5, R^2 = CH_3; **г** R = $CH_2CH(CH_3)_2$, R^1 = C_2H_5, R^2 = CH_3

K_2CO_3, эфиром извлекают 117 *г* 1-карбэтоксиметил-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроизохинолина (III), т. кип. 90—100°/0,1 *мм*. **III** при кипячении 2 часа с 3 н. HCl дает хлоргидрат (ХГ) 1-карбоксиметил-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроизохинолина, т. пл. 218—219°, основание, т. пл. 229° (из 80%-ного сп.). Методом, описанным ранее (РЖХим, 1954, 21713), из соответствующих эфиров амидов малоновой к-ты (ЭАМК) через 3,4-дигидроизохинолины (ДГИ) синтезированы 1-карбоалкоксиметил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолины (IVa—е). Приведены **IV,** т. пл. в °С **IV,** оксалата **IV,** ЭАМК и ДГИ: **а,** 78, 164 (нейтр. сульфат, т. пл. 171°), 64, 86; **б,** 58, 157, 98, 146; **в,** (т. кип. 132°/0,02 *мм*), —, 150, 45, —; **г,** (т. кип. 168°/0,01 *мм*), —, —, 67, 120; **д,** 82—83, —, 66—67, —; **е,** 69, 176, (т. кип. 190°/0,02 *мм*), —, —. 105 *г* **IVa** и 54,4 *г* этилмалоновой к-ты в 225 *мл* воды смешивают с 41,2 *мл* 38%-ного р-ра CH_2O, через 16 час. (20°) отфильтровывают 133 *г* (**Va**), т. пл. 69—70° (из воды). Этерификацией 84,6 *г* **Va** CH_2N_2 [из 70 *г* $NH_2CON(NO)CH_3$] получено 63 *г* (**Vб**), т. пл. 116—118° (из сп.). Этерификацией 21,1 *г* **Va** в ацетоне действием 12,7 *г* $(CH_3)_2SO_4$ в присутствии 20,7 *г* K_2CO_3 получено 12,7 *г* **Vб.** К 110 *г* CH_3ONa в 1,2 *л* толуола добавляют р-р 451 *г* **Vб** в 1,4 *л* толуола, смесь нагревают, отгоняя спирт до 108°, затем отгоняют в вакууме толуол, остаток растворяют в 6 *л* 3 н. HCl и кипятят > 24 часа, получают ХГ 2-оксо-3-этил-9,10-диметокси-I (**VIa** основание), т. пл. 198—200°; выход **VIa** 200 *г*, т. пл. 110—112° [из (*изо*-$C_3H_7)_2O$], бромгидрат (БГ), т. пл. 215—217°, оксим, т. пл. 179—180° (из сп.-воды). Маточный р-р после отделения ХГ **VIa** подщелачивают NH_4OH, $CHCl_3$ извлекают 3-карбометокси-**VIa** (**VII**), т. пл. 132—133° (из CH_3OH); при гидролизе 20%-ной HCl **VII** дает **VIa.** 5 *г* БГ **VIa** в 50 *мл* 48%-ной водн. HBr кипятят 1 час, выход БГ в-ва (**VIб**) 3,6 *г*, т. пл. 204—205° (из 95%-ного CH_3OH); основание **VIб,** т. пл. 178° (из 80%-ного CH_3OH). **VIa** при обработке к-тами и щелочами не эпимеризуется, что указывает на экваториальное положение C_2H_5-группы при $C_{(3)}$. **VIa** при дегидрировании действием $(CH_3COO)_2Hg$ (3 часа кипения, обработка фильтрата H_2S и HBr) дает с колич. выходом БГ бетаина 2-окси-3-этил-9,10-диметокси-6,7-дигидробензо-[a]-хинолизиния, т. пл. 256—258° (из 50%-ного сп.), основание, т. пл. 224—225° (из этилацетата). Кеталь (**VIII**) после восстановления и расщепления дает **VIa.** На основании двух последних р-ций по аналогии с соединениями иохимбанового ряда (РЖХим, 1957, 1050, 34519) авторы делают вывод, что H-атом при $C_{(11b)}$ в **VIa** аксиален, а по отношению к C_2H_5-группе имеет *цис*-ориентацию. 12 *г* БГ **VIб,** 30 *мл* 3 н. NaOH, 100 *мл* воды и 14 *г* $(C_2H_5)_2SO_4$ (5 час., 20°) дают 5,6 *г* диэтилового эфира **VIб** (**VIв**), т. пл. 117—118° (из CH_3OH), ХГ, т. пл. 188—190° (из сп.-эф.). Р-р 140 *г* **IVa** в 500 *мл* CH_3OH смешивают с 115 *г* $C_4H_9CH(COOCH_3)_2$ и 17 *г* $(CH_2O)_n$ и кипятят 24 часа, получают 197 *г* (**Vв**), т. пл. 80—81°. Аналогично получению ХГ **VIa** из **Vв** синтезируют (**VIг**), выход ХГ **VIг** 140 *г*, т. пл. 193—195°, **VIг** — основание, т. пл. 114° (из сп.-воды), оксим, т. пл. 140° (из сп.-воды). Из маточного р-ра после отделения ХГ **VIг** выделяют 3-карбобутокси-**VIг**, т. пл. 111—112° (из CH_3OH), который при энергичном гидролизе 20%-ной HCl дает **VIг.** Аналогично **Vв** из 140 *г* *изо*-$C_4H_9CH(COOCH_3)_2$, 140 *г* **IVa** и 16,5 *г* $(CH_2O)_n$ (кипячение 27 час., 3 дня, 0°) получают 160 *г* (**Vг**), т. пл. 93—94°. 7,5 *л* толуола, 162 *г* CH_3ONa и 660 *г* **Vг** перемешивают 10 час. при 45°, выливают на лед, нейтрализуют 1 *л* 3 н. HCl, органич. слой упаривают, растворяют в 0,5 *л* абс. спирта, через 3 часа (0°) отделяют 320 *г* 2-оксо-1,3-дикарбэтокси-3-изобутил-9,10-диметокси-I (**IX**), т. пл. 117—119°. Р-р 400 *г* последнего в 6 *л* 3 н. HCl нагревают 24 часа при 140—150° (в бане), получают 300 *г* ХГ в-ва (**VIд**), т. пл. 208—210°; основание **VIд,** т. пл. 125—126° (из CH_3OH), оксим, т. пл. 158° (из сп.-воды).

VIд («тетрабеназин») физиологически наиболее активный препарат среди изученных **I**. Аналогично **IX** из **V** получены 3-алкилзамещ. 2-оксо-1,3-дикарбэтокси-9,10-диметокси-I, которые гидролизом 10—20%-ной HCl и последующим декарбоксилированием превращают в соответствующие **VI**, $R = R^1 = OCH_3$, $R^3 = H$ (приведены R^2, т. пл. основания или соли с к-той в °C): CH_3, (HCl), 204; *изо*-C_3H_7, 124; $CH(CH_3)C_2H_5$, (HBr), 206; *н*-C_5H_{11}, 122; $CH_2CH_2CH(CH_3)_2$, 106; $CH_2CH(C_2H_5)$-CH_3, (HCl), 200; $CH_2CH(C_2H_5)_2$, 92; *н*-C_6H_{13}, 93; $CH_2CHCH_2CH_2CH_2O$, (HBr), 195; $CH_2CH(CH_2)_4CH_2$, —; $CH_2CH_2CH(OCH_3)CH_3$, (HJ), 171; $CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$, (HBr.), 209; $CH_2C_6H_5$, 141; $(CH_2)_4OCH_3$, 107. Аналогичными р-циями из **III** получены 3-алкилзамещ. 2-оксодекагидро-11 bH-бензо-[a]-хинолизины (приведены алкил, т. пл. в °C): C_2H_5, 69; C_4H_9, 69; *изо*-C_4H_9 (т. кип. 150°/0,001 *мм*), —; а из **IV** синтезированы соответствующие **VI** (приведены т. пл. в °C): $R + R^1 = OCH_2O$, $R^2 = C_2H_5$, $R^3 = H$, 149; $R + R^1 = OCH_2O$, $R^2 = C_4H_9$, $R^3 = H$, 145; $R = OCH_3$, $R^1 = R^3 = H$, $R^2 = C_4H_9$, 89; $R = R^1 = OCH_3$, $R^2 = C_4H_9$, $R^3 = H$ (CH_3O-группа в положении 11), 111. 5 *г* **VIд** и 50 *мл* 48%-ного водн. HBr кипятят 1 час, выпадает БГ в-ва (**VIе**), т. пл. 181—183° (из сп.-эф.), **VIе**-основание, т. пл. 195° (из сп.-воды). 28 *г* **Va** в 250 *мл* абс. спирта насыщают сухим HCl, оставляют 48 час. при 0°, кипятят 2 часа, спирт отгоняют, остаток растворяют в воде, промывают эфиром, подщелачивают K_2CO_3, экстрагируют эфиром, затем $CHCl_3$, из эфирной вытяжки выделяют 11,3 *г* неочищ. этилового эфира α-этил-β-(1-карбэтоксиметил-6,7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолил-2)-пропионовой к-ты (**X**); хроматографированием на нейтр. Al_2O_3 получено 7,5 *г* чистого **X**, т. кип. 185—190°/0,06 *мм*. Из хлороформного экстракта после обработки спирт. H_2SO_4 выделен сульфат **IVa**, т. пл. 171°. К C_2H_5ONa (из 0,5 *г* Na и 30 *мл* сп.) добавляют 6,5 *г* **X** в 100 *мл* абс. C_6H_6, кипятят 30 мин., выход 1-карбэтокси-**VIa** (**XI**) 1,8 *г*, т. пл. 108—109° [из (*изо*-$C_3H_7)_2O$]. 1,8 *г* **XI** при кипячении 15 мин. с 10 *мл* 3 н. HCl дает 1,2 *г* ХГ **VIa**, т. пл. 198°. 54 *г* **VIa** и 10 *мл* $CH_2{=}CHCOOC_2H_5$ кипятят 24 часа, эфиром извлекают 65 *г* диэфира (**XIIa**), т. кип. 197—201°/0,02 *мм*, т. пл. 37—39° (из петр. эф.). К C_2H_5ONa (из 2,5 *г* Na) добавляют 34,2 *г* **XIIa** в 600 *мл* абс. C_6H_6, натревают до 78°, отгоняя спирт, затем 1 час при т-ре ~ 100°, экстрагируют водой, затем 3 н. NaOH, через щел. р-р при 0° пропускают ток CO_2, выпадает 18 *г* кетоэфира (**VIж**), т. пл. 114—115° (из сп.), ХГ, т. пл. 195°. Аналогичными превращениями из **IVa** и $CH_2{=}CHCOOCH_3$ получен диэфир (**XIIб**), который при циклизации дает (**VIз**), т. пл. 121—122° (из CH_3OH). 11 *г* **VIж** в 100 *мл* 3 н. HCl кипятят 5 час., р-р промывают эфиром, при 0° подщелачивают р-ром NH_3, выпадает 8 *г* (**VIи**), т. пл. 150—151° (из CH_3OH), ХГ, т. пл. 161°, оксим, т. пл. 186° (из сп.-воды). Аналогично **VIи** из **IVб,в,г** через диэфиры типа **XII** и кетоэфиры типа **VIж,з,и** синтезированы **VI**, $R^2 = R^3 = H$ (приведены R, R^1, т. пл. **VI** в °C, т. кип. исходного диэфира в °C/*мм*, т. пл. промежуточного кетоэфира, в °C): $R + R^1 = OCH_2O$, 142, 180—183/0,01, 124; OCH_3, H, ХГ, т. пл. 199°, 175/0,03, 129; OCH_3, OCH_3 (OCH_3-группа в положении 11), 105, 180/0,01, 105. 21 *г* **IVд** в 54 *мл* $CH_2{=}CHCOOC_2H_5$ кипятят 72 часа, хроматографированием на Al_2O_3 выделяют 14,5 *г* (**XIIв**), т. кип. 190° (в бане)/0,001 *мм*. Циклизацией 14,5 *г* **XIIв** получают 8 *г* (**VIк**), т. пл. 108° (из сп.-воды). 6,5 *г* **VIк** декарбоксилируют кипячением с 3 н. HCl (1 час) до (**VIл**), выход 1,65 *г*, т. пл. 117° [из (*изо*-$C_3H_7)_2O$], ХГ, т. пл. 186°, оксим, т. пл. 150° (из сп.-воды). Аналогично из **IVе** получают (**XIIг**), который циклизацией превращают в (**VIм**), ХГ, т. пл. 185°. ХГ **VIм** при кипячении с 3 н. HCl дает (**VIн**), т. пл. 168°, оксим, т. пл. 172° (из сп.-воды). Р-р 19,8 *г* **VIж** в смеси 61 *мл* 1 н. NaOH и 180 *мл* воды смешивают с 200 *мг* Cu и по каплям добавляют при 20° 6 *мл* аллилбромида, перемешивают 1 час, извлекают эфиром, эфирный р-р экстрагируют последовательно 3 н. NaOH, водой и 3 н. HCl, из кислого р-ра выпадает 10,5 *г* ХГ 2-оксо-3-аллил-3-карбэтокси-9,10-диметокси-I (**XIII** основание), т. пл. 156°, из водн. р-ра выделяют **XIII**, т. пл. 118° [из (*изо*-$C_3H_7)_2O$]. Аналогично из **VIз** получен 2-оксо-3-аллил-3-карбометокси-9,10-диметокси-I (**XIV**), т. пл. 124—125° [из (*изо*-$C_3H_7)_2O$]. Р-р 10 *г* **XIII** в 300 *мл* 5%-ной спирт. NaOH кипятят 2 часа, выход (**VIо**) 3,5 *г*, т. пл. 115—116° (из этилацетата-петр. эф.); БГ, т. пл. 205°, оксим, т. пл. 164° (из сп.-воды). Из 1 *г* **XIV**, 10 *мл* CH_3OH, 10 *мл* 3 н. NaOH (кипячение 30 мин.) получено 550 *мг* **VIо**: 9,4 *г* ХГ **XIII** в 300 *мл* очищ. спирта гидрируют над 3 *г* 5%-ного Pd/C при 20° (1 *экв* H_2), р-р подщелачивают разб. р-ром NH_3, эфиром извлекают 3,8 *г* 2-оксо-3-пропил-3-карбэтокси-9,10-диметокси-I (**XV**), т. пл. 109° [из (*изо*-$C_3H_7)_2O$-петр. эф.]. 3 *г* **XV** и 150 *мл* 3 н. HCl кипятят 4 часа, получают 1,8 *г* (**VIп**), т. пл. 102—103° (из сп.-воды), ХГ, т. пл. 200—202°, оксим, т. пл. 158° (из сп.-воды). Аналогично из **XIV** получают **VIп**. 550 *мг* **XIII** в 20 *мл* 3 н. HCl кипятят 1 час, подщелачивают, из щел. р-ра выделяют полуацеталь (**XVI**), т. пл. 109—110° [из (*изо*-$C_3H_7)_2O$, затем из этилацетата-петр. эф.], БГ, т. пл. 172—173°. Конденсацией **VIж** с 2-метилаллилхлоридом и 3,3-диметилаллилбромидом получены соответственно **VI**, $R = R^1 = OCH_3$, $R^2 = CH_2C(CH_3) = CH_2$, $R^3 = H$, т. пл. 138°, и **VI**, $R = R^1 = OCH_3$, $R^2 = CH_2CH{=}C(CH_3)_2$, $R^3 = H$, т. пл. 131°. Приведены ИК-спектры **VIо, VII, XIII, XVI** и УФ-спектры бетаина из **VIа** и его ХГ. Е. Цветков

64619. Алкалоиды *Mahonia nepalensis* D. C. Говиндачари, Пай, Раджадурай, Рао (Alkaloids of *Mahonia nepalensis* D. C. Govindachari T. R., Pai B. R., Rajadurai S., Rao U. Ramadas), Proc. Indian Acad. Sci., 1958, **A47**, № 1, 41—48 (англ.)

Выделенные ранее (Chatterjee, J. Amer. Pharmac. Assoc., 1944, **33**, 210) из корней и коры стволов *Mahonia nepalensis* хлоргидрат (ХГ) умбеллатина (**I** основание) (выход на 1 *кг* исходного растительного сырья 4,8 *г*) и ХГ неопротина (**II** основание) (выход на 1 *кг* сырья 0,2 *г*) идентичны соответственно берберину (**III**) и ятроррицину. Получены следующие производные **I** (приведены производное, его т. пл. в °C, совпадающая с т-рой плавления аналогичного производного **III** и их смешанной пробы): ХГ, 206 (разл.; из сп.); основание, 205—207 (разл., из сп.) (**III** получен из сульфата **III**, т. пл. после одной кристаллизации из спирта 145°, после второй 205—207°); сульфат, 274 (разл., из сп.); пикрат, 234 (разл., из сп.); ацетоновое производное (выпадает из подщелоченного р-ра ХГ **I** или ХГ **III** при прибавлении ацетона), 168; продукт р-ции с $(CH_3)_2SO_4$ в щел. среде, 284 (из сп.); дигидрооснование (получено восстановлением ХГ **I** $LiAlH_4$, 12 час.), 164 (из эф.); тетрагидрооснование (ТГО) (получено гидрированием ХГ **I** над PtO_2 в спирте, т. пл. ХГ 215—217°, из сп.), 172 (из сп.). **I** при окислении $KMnO_4$ дает гемипиновую к-ту (**IV**), N-этилимид **IV**, т. пл. 90° (из водн. сп.). Получены следующие производные **II** (приведены производное, т. пл. в °C): **II**, 206 (разл.; из сп.); ХГ 206—208 (разл.; из сп.); нитрат, 225 (разл.; из сп.); пикрат, 210—211 (из сп.); ТГО (получено гидрированием ХГ **II** над PtO_2 в сп.), 206—207 (из сп.), ХГ, 206° (из сп.); О-метил-ТГО (получено метилированием ТГО CH_2N_2) идентично тетрагидропальматину, т. пл. 146° (из абс. эф.); О-этил-ТГО (получено этилированием ТГО CH_3CHN_2) идентично *dl*-О-этилтетрагидроятроррицину (**V**), т. пл. 124° (из абс. эф.). *l*-корипальмин этилируют

CH_3CHN_2, растворяют в CH_3OH-$CHCl_3$, обрабатывают избытком J_2, нагревают (~ 100°) с CH_3COONa, отгоняют р-рители, остаток нагревают (~ 100°) с Zn и разб. HCl (к-той) до образования бесцветного р-ра, прибавляют NH_4OH и экстрагируют эфиром, получают **V**. Окисление **II** $KMnO_4$ приводит к **IV**, идентифицированной в виде N-этиламида **IV**. Е. Цветков

64620. **Очистка 8-метилтеобромина. Головчинская Е. С., Глушков Р. Г., Чемерисская А. А.**, Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 12, 1806—1810

Очистка 8-метилтеобромина (**I**), образующегося в результате метилирования 8-метилксантина (**II**) в водно-щел. среде, от примеси 3,8-диметилксантина (**III**) и метилкофеина (**IV**) достигается фильтрованием закристаллизовавшейся реакционной массы при 40—50°, кристаллизацией полученного в-ва из воды и вторичным выделением **I** при 40—50°. Исследование растворимости **I**, **III** и **IV** в воде при разных т-рах показало, что не только хорошо растворимый при 40—50° **IV**, но и практически вся примесь малорастворимого **III** (ее кол-во не превышает 6—7%) должны оставаться в р-ре в процессе 2-кратного выделения **I** из теплой воды. Кроме **III** и **IV**, в р-ре остается до 10% полученного **I**; при вторичном метилировании этого р-ра содержащиеся в нем **I** и **III** превращаются в **IV**, который выпадает при охлаждении до < 8°. Разработан колориметрич. метод колич. определения примеси **III** в **I**, основанный на способности NH_4-солей **I** и **III** образовывать различно окрашенные комплексы с $CoCl_2$; эти комплексы — фиолетовый для **III** и розоватый для **I** — хорошо растворимы в абс. спирте. Метод основан на визуальном сопоставлении окраски испытуемых спирт. р-ров (0,04%) с 2 шкалами стандартных 0,04%-ных р-ров **I**, содержащих 2, 4, 6 и 1, 3, 5, 7% **III**. Точность метода 0,5—1%. Для определения возможной примеси **IV** щел. р-р **неочищ. I может** быть извлечен $CHCl_3$, который затем отгоняют и остаток взвешивают. Р-р, полученный после метилирования 66,4 *г* 90%-ного **II** в 450 *мл* 6%-ного NaOH. [70 *мл* $(CH_3O)_2SO_2$, затем одновременное приливание 16 *мл* 42%-ного NaOH и 28 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ при pH 6,2 и 60°], нагревают до 90—95°, охлаждают до 45—50°, через 1 час фильтруют и кристаллизуют в-во из 600 *мл* воды с углем. При 40—45° выделяют **I**, выход 20,05 *г*, т. пл. 301—303°, содержание **III** < 1%. Смесь 20 *г* **I** с 5 *г* **IV** и 1 *г* **III** кристаллизуют из 900 *мл* воды, выдерживают 1 час при 45—50° и фильтруют, вес **I** 18,1 *г*, т. пл. 301—302°, содержание **III** < 1%. Аналогично из 20 *г* неочищ. **I** с т. пл. ~ 265°, содержащего ~ 7% **III**, получают кристаллизацией на 1,4 *л* воды 14,5 *г* чистого **I**, т. пл. 301—303°. Е. Головчинская

64621. **Ароматическая циклодегидратация. XXXVI. Синтез (±)-криптоплеурина. Брадшер, Бердже**р (Aromatic cyclodehydration. XXXVI. The synthesis of (±)-cryptopleurine. Bradsher C. K., Berger H.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 4, 930—932 (англ.)

Осуществлен синтез (±)-криптоплеурина (**I**), ф-ла которого предложена ранее (РЖХим, 1956, 70976). Р-р из 25 *г* сухого *n*-$CH_3OC_6H_4CH_2COOK$ и 31 *г* 6-нитровератрового альдегида в 90 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревали 8 час. при 105—115°. Получено 22 *г* 6-нитро-3,4,4'-триметокси-α-фенилкоричной к-ты (**II**), гидрат, т. пл. 185—186° (из сп.). Р-р 10 *г* **II** в разб. р-ре NH_4OH прибавили за 3—4 мин. к кипящей смеси из 60 *г* $FeSO_4$, 14 *мл* конц. NH_4OH и 175 *мл* воды. В последующие 1,25 часа к кипящей смеси прибавили 132 *мл* конц. NH_4OH. Выделено 7,5 *г* 6-амино-3,4,4'-триметокси-α-фенилкоричной к-ты (**III**), т. пл. 206—207° (из сп.). К суспензии 5 *г* **III** в 200 *мл* ацетона прибавили 25 *мл* 20%-ной H_2SO_4. После перемешивания 15 мин. и охлаждения до 3—5° добавили 2,6 *г* изоамилнитрита, через 0,5 часа добавили 3 *г* Cu-порошка; оставили при 3—5° на несколько часов. Получено 2,6 *г* 2,3,6-триметоксифенантрен-карбоновой-9 к-ты, гидрат, т. пл. 222° (из сп.); этиловый эфир (**IV**), т. пл. 136,5—137° (из сп.). К суспензии 1,5 *г* $LiAlH_4$ в 140 *мл* абс. эфира и 20 *мл* абс. C_6H_6 прибавили р-р 4,5 *г* **IV** в 40 *мл* C_6H_6 и 120 *мл* эфира. Получено 3,9 *г* 2,3,6-триметокси-9-фенантрилкарбинола (**V**), т. пл. 184—187° (из бзл.). HBr-газ пропускали 30 мин. через р-р 500 *мг* **V** в 15 *мл* $CHCl_3$, продукт р-ции (очевидно, 2,3,6-триметокси-9-бромметилфенантрен) смешали с 0,7 *г* пиколинового альдегида и 0,25 *г* диметилформамида, нагревали 1 час при 80° в N_2. Выделенную четвертичную соль (~ 0,65 *г*) растворили в 15 *мл* полифосфорной к-ты, р-р нагревали 5 час. при 80° в N_2. Осадок растворили в 50 *мл* CH_3OH и 15 *мл* 48%-ной HBr. После стояния ~ 12 час. выделено 0,37—0,48 *г* производного акридизиния, восстановленного H_2 с Pt или PtO_2. Получено 70 *мг* **I**, т. е. 2'3'6'-триметоксифенантро-[9,'10',2,3]-хинолизидина, т. пл. 199—200°, йодметилат, т. пл. 272—274°. Сообщение XXXV см. РЖХим, 1958, 28796. Т. Платонова

64622. **Ароматическая циклодегидратация. XXXVII. Производные хинолизиния, близкие к протоберберииновым алкалоидам. Брадшер, Джонс** (Aromatic cyclodehydration. XXXVII. Quinolizinium derivatives related to the protoberberine alkaloids. Bradsher C. K., Jones James H.), J. Organ. Chem., 1958, **23**, № 3, 430—431 (англ.)

Взаимодействием 1-формилизохинолина (**I**) с C_6H_5-CH_2Br (**II**) и последующей циклизацией получена соль бенз-[а]-акридизиния (**III**), которая может быть исходным в-вом в синтезе протоберберииновых алкалоидов. Аналогично получены соли 10-метокси-, 9,10-диметокси- и 9,10-метилендиоксипроизводных **III** (**IV**, **V** и **VI** соответственно). 2 *г* **I** в 3 *мл* CH_3OH кипятят 2 часа с 2,05 *г* **II** и затем 4 часа с 60 *мл* конц. HCl и выделяют бромид **III** (**IIIa**), выход 52%, т. пл. 257—258° (из C_3H_7OH); перхлорат, т. пл. 234—235° (из сп.); пикрат, т. пл. 277° (из сп.). Аналогично 3 *г* **I** и 3,8 *г* *м*-$CH_3OC_6H_4CH_2Br$ (кипячение 2,5 часа) дают бромид **IV** (**IVa**), выход 78%, т. пл. 235° (разл.; из сп.); перхлорат · 0,5H_2O, т. пл. 276° (разл.; из сп.); пикрат, т. пл. 283° (разл.; из сп.); из 2 *г* **I** и 2,94 *г* 2,3-$(CH_3O)_2$-$C_6H_3CH_2Br$ (обработка остатка $HClO_4$) получен перхлорат **V** (**Va**), выход 53%, т. пл. 265—267°; пикрат, т. пл. 212° (из сп.); 2 *г* **I** и 2,74 *г* 2,3-$OCH_2OC_6H_3CH_2Cl$ дают хлорид **VI** (**VIa**), выход 66%, т. пл. 309° (разл.; из сп.); перхлорат, т. пл. 318—320° (из сп.); пикрат, т. пл. 274—275° (из сп.). Приведены данные УФ-спектров **IVa**, **Va** и **VIa**. Л. Нейман

64623. **Аминокетокарбоновые кислоты. V. К вопросу о биогенезе алкалоидов хиназолинового типа. Махолан** (Aminokétokarbonové kyseliny. V. K otázce biogenese chinazolinových alkaloidů. Macholán Lumír), Chem. listy, 1957, **51**, № 11, 2122—2128 (чешск.)

Опытами in vitro доказано, что глиоксиловая (**I**) и α-оксо-δ-аминовалериановая (**II**) к-ты при биосинтезе алкалоидов могут заместить иногда предполагаемые альдегиды, CH_2O и γ-аминобутиральдегид. Взаимодействие **I** с *o*-$NH_2C_6H_4CHO$ (**III**) и аммониевой или же метиламмониевой солью приводит, по всей вероятности, к водн. р-ру бетаина 1,2-дигидрохиназолиний-2-карбоновой к-ты или 3-метилпроизводного, из которого после окисления $K_3[Fe(CN)_6]$ (**IV**) получается хиназолин или 4-окси-3-метил-3,4-дигидрохиназолин. Аналогично из **II** и **III** образуется бетаин 2,3-триметилен-1,2-дигидрохиназолиний-2-карбоновой к-ты (хлоргидрат), который переводят без выделения гидрированием и окислением **IV** до 2,3-триметилен-3,4-дигидрохиназолина (дезоксивазицин) (**V**) с очень высоким выходом. Из результатов вытекает, что для биосинтеза вазици-

на надо предполагать в качестве промежуточного продукта β-окси-II или II, и биологич. гидроксилирование V. 15-часовым стоянием I с III и CH_3COONH_4 в фосфатном буфере при нижеуказанном значении pH, приведением pH до 7,5—8, прибавлением IV и 24-часовым стоянием при 20° синтезирован хиназолин, т. пл. 48°, т. кип. 235°; пикрат, т. пл. 188—189°, выход в зависимости от pH приведены pH и выход в %): 5,5, 70,8; 6,0, 73,5; 6,5, 74,0; 7,0, 75,5; 8,0, 77,7. Полученный пикрат после стояния 24 часа при 20° с CrO_3 в CH_3COOH дал пикрат хиназолона-4, т. пл. 203—204°, из которого выделили основание, т. пл. 215—216°. Таким же приемом из I и III с $CH_3NH_2 \cdot HCl$ синтезировали 4-окси-3-метил-3,4-дигидрохиназолин, выход (при pH 7,0) 80%, т. пл. 164—165°; пикрат, т. пл. 180—181°. Действие IV в течение 6 дней при 20° привело к пикрату 3-метилхиназолона-4, выход 12%, т. пл. 210—211°. Из р-ра хлоргидрата II после прибавления III в водн. ацетоне выделился в течение 3 час. при 20° хлоргидрат 2,3-триметилен-1,2-дигидрохиназолиний-2-карбоновой к-ты (VI к-та), выход 89%, т. пл. 180—182°; пикрат, т. пл. 150—151°. VI с IV в водн. р-ре при pH 7,2 в течение 5 час. при 20° дает 4-окси-2,3-триметилен-3,4-дигидрохиназолин, выход 86%, т. пл. 175—176°; пикрат, $C_{17}H_{13}O_7N_5 \cdot C_2H_5OH$, т. пл. 146—147°. Более длительное (в течение 3 дней) взаимодействие IV и VI при 25° приводит к 2,3-триметиленхиназолону-4, т. пл. 110—111°; пикрат, т. пл. 185—186°, который получили также окислением пикрата V действием CrO_3 в CH_3COOH. При гидрировании VI над $Pd/BaSO_4$

[структурные формулы VI и VII]

в воде при 18° образуется хлоргидрат 2,3-триметилен-1,2,3,4-тетрагидрохиназолин-2-карбоновой к-ты (VII к-та), выход 93%, т. пл. 150—151°, который с IV при pH 7,5 дает гидроферроцианид V, $(C_{11}H_{12}N_2)_2 \cdot H_4[Fe(CN)_6]$. Это в-во синтезировали также непосредственно из VI без выделения предыдущего промежуточного продукта с выходом 95%; пикрат, т. пл. 206—207°; свободное основание V, т. пл. 96—97°, получили из пикрата. V синтезировали также описанным рядом р-ций без выделения промежуточных продуктов прямо из водн. р-ра II. Выходы в зависимости от pH р-ра на первой стадии процесса (приведены pH и выход в %): 5,5, 85,3; 6,0, 86,5; 6,5, 87,4; 7,0, 86,9; 8,0, 78,6. Сообщение IV см. РЖХим, 1958, 39553. J. Kovář

64624. Влияние аминокислот на аутоокисление аскорбиновой кислоты. Ракшит, Сен, Бхаттачария (The influence of amino-acids on the autoxidation of ascorbic acid. Rakshit P. C., Sen B. C., Bhattacharyya P. K.), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 9, 668—672 (англ.)

Показано, что различные аминокислоты — глицин, аланин, глутаминовая и аспарагиновая к-ты, лейцин, аспарагин, гуанидин ингибируют окисление аскорбиновой к-ты (I) воздухом в жидкой фазе (pH ~ 7). Заметное ингибирующее действие наблюдается при мол. отношении аминокислота : I ≥ 1. Повышение конц-ии I снижает скорость окисления. Авторы предполагают, что ингибирующее влияние аминокислот связано с образованием ими неустойчивых молекулярных соединений с I, препятствующих окислению I до промежуточных тетраоксисоединений. Аммонийные соли, сахара, мочевина, β-аминокислоты и аминобензойная к-та не оказывают влияния на окисление. С. Аваева

64625. О строении так называемого «токофероксида». Марциус, Эйлингсфельд (Über die Konstitution des sogenannten «Tokopheroxyds». Martius C., Eilingsfeld H.), Biochem. Z., 1957, 328, № 7, 507—508 (нем.)

«Токофероксид» $C_{31}H_{54}O_3$ (I) образуется при окислении α-токоферола посредством $FeCl_3$ (см. РЖХимБх,

[структурная формула I]

1958, 11033) также и без добавления α,α-дипиридила, но лишь в абс. спирте; очевидно, I не имеет биологич. значения. I является хинонацеталем. А. Труфанов

64626. Ступенчатая стереоизомеризация проликопина, поли-*цис*-каротиноида, в полностью *транс*-ликопин. Магун, Цехмейстер (Stepwise stereoisomerization of prolycopene, a poly*cis* carotenoid, to all-*trans*-lycopene. Magoon Eugene F., Zechmeister L.), Arch. Biochem. and Biophys., 1957, 69 Compl., 535—547 (англ.)

После освещения р-ров проликопина (I) в гексане (солнечный или искусств. свет, несколько часов, без катализатора) при хроматографии из гексана на известь-целит (2 : 1) с проявлением гексаном + ацетон ниже зон полностью *транс*-изомера (II) и его обычных *нео*-изомеров обнаруживается 13 *цис*-изомеров, адсорбированных группами: моно-*цис* — 3 в-ва, в том числе с т. пл. 113,5—116 и 113°; ди-*цис* — 6 в-в, в том числе с т. пл. 127—128,5, 99—102 и 81—85°; три-*цис* — 4 в-ва, в том числе с т. пл. 105,5—107° (преобладает, идентичен с природным поли-*цис*-ликопином) и 101—105° (все из бзл.-CH_3OH). Все они при освещении в присутствии J_2 частично превращаются в II. Рядом с зоной I обнаружен еще один продукт (III), масло, по-видимому, содержащий на одну группу $—C(CH_3)=CH—$ больше, чем I. Вероятно, I является тетра-*цис*-изомером. Приведены кривые УФ- и видимых спектров всех упомянутых в-в и кривые ИК-спектров I, II, III и 7 кристаллич. *цис*-изомеров. Т-ры плавления исправлены. В. Некрасов

64627. Изучение соединений, родственных витамину B_1. XX. Структура дигидротиамина. (1). Йосида, Катаока (Studies on the allied compounds of vitamin B_1. XX. The structure of dihydrothiamine. (1). Yoshida Shigeru, Kataoka Mitsuru), Pharmac. Bull., 1957, 5, № 2, 176—180 (англ.)

Сомневаясь в правильности ранее приведенной структуры дигидротиамина (I), авторы на основании изучения ИК-спектров *н*-I и *изо*-I пришли к выводу, что I является 3-(2-метил-4-амино-5-пиримидилметил)-3а-метилпергидрофуро-[2,3-d]-тиазолом, а *изо*-I является, вероятно, его полиморфной формой. Для подтверждения этой гипотезы синтезированы аналоги I, в них ядро пиримидина заменено бензольным. 30 г 2-ацетил-2-хлорбутиролактона и 90 мл 5%-ной HCl нагревают 1,5 часа (~100°), после охлаждения нейтрализуют $NaHCO_3$ и разбавляют 60 мл спирта. При добавлении к этой смеси р-ра NaHS образуется 3-ацетил-3-меркаптопропанол, который при р-ции с 32 г $C_6H_5CH_2NH_2$ и

[структурная формула VI]

(при 0°) с 15 мл HCHO (по частям) дает 3-бензил-3а-метилпергидрофуро-[2,3-d]-тиазол (II), выход 15 г, т. пл. 71° (из сп.). Аналогично синтезируют: *п*-нитро-II (III), выход 2,6 г [из 5 г *п*-$NO_2C_6H_4CH_2NH_2$ (IV)], т. пл. 93—94°; *о*-нитро-II (V), выход 5 г (из 30 г *о*-изомера IV), т. пл. 63—64°. Синтезированы бензилтиазолиновые

соединения (VI) (см. Livermore A. H., Sealock R. R., J. Biol. Chem., 1947, 167, 699). 4,2 *г* 3-бензил-4-метил-5-(2-оксиэтил)-тиазолийхлорида (VIа) в 10 *мл* тетрагидрофурана (VII) встряхивают с 2,5 *г* $LiAlH_4$ в 100 *мл* VII (6 час., ~20°), добавляют 4 *мл* воды, отделяют осадок, из р-ра получают II, идентичный вышеполученному; (VIб) ($X = n\text{-}NO_2$), т. пл. 177—178°; (VIв) ($X = o\text{-}NO_2$), т. пл. 206—207°. Смесь 2 *г* VIв, 0,5 *г* $NaBH_4$ и 25 *мл* CH_3OH нагревают 4 часа на водяной бане, избыток $NaBH_4$ разлагают CH_3COOH, р-ритель удаляют в вакууме, из остатка выделяют III, выход 0,3 *г*. Восстановление VIв с помощью $NaBH_4$ дает V. Приведены ИК-спектры и их кривые: I, II, III, V. Сообщение XIX см. РЖХим, 1958, 8138. А. Лютенберг

64628. **Кальциферол и родственные ему вещества. Часть III. Частичный синтез кальциферола и эпикальциферола. Гаррисон, Литго** (Calciferol and its relatives. Part III. Partial synthesis of calciferol and of epicalciferol. Harrison I. T., Lythgoe B.), J. Chem. Soc., 1958, Febr., 837—843 (англ.)

Для модельного построения семициклич. триеновой системы, аналогичной имеющейся в витамине D_2 (кальцифероле, Iа), т. е. с *цис*-конфигурацией при центральной двойной связи, использован *транс*-2,2′-циклогексилиденэтилиденциклогексанон (II) (ср. часть II, РЖХим, 1957, 63435), который изомеризован в соответствующий *цис*-диенон (III) под действием света Hg-лампы (λ ~ 3650 А). Равновесная конц-ия III в облучаемом р-ре, вычисляемая по экстинкциям УФ-спектров, растет с понижением т-ры и конц-ии р-ра и зависит от природы р-рителя; при $c = 10^{-5}$ моли (20°) степень изомеризации II в C_6H_6, спирте и CH_3OH соответственно 50, 67 и 80%. Из 0,4 *г* II в 1,30 *л* CH_3OH (1 час, 20°, затем 2 часа, при —60°) после хроматографирования на Al_2O_3 с 1% ZnO (из петр. эф.-эф., вымывание петр. эф.+ 15% бзл.) получено 230 *мг* III, т. пл. 33—33,5° (из сп., т-ра —40°); задержка при хроматографировании ведет к изомеризации III в II. Ход разделения наблюдался в УФ-свете. Семикарбазон (СК) III, т. пл. 175°, при дальнейшем нагревании изомеризуется в СК II. Из 0,3 *г* III действием избытка трифенилфосфинметилена (ТФФМ) в тетрагидрофуране (ТГФ) (7 час., 20°) с последующим извлечением остатка после выпаривания петр. эфиром, фильтрованием через Al_2O_3 и быстрой перегонкой получено 250 *мг* *цис*-1,2′-циклогексилиденэтилиден-2-метилциклогексана (IV), т. кип. 75° (т-ра бани)/ /6·10⁻⁴ *мм*. При нагревании IV в атмосфере N_2 (80°, 4 часа) его ИК- и УФ-спектры изменяются (приведены данные). На воздухе IV неустойчив и лишь медленно изомеризуется под действием разб. к-т. Из 135 *мг* IV и 80 *мг* малеинового ангидрида (МА) в 4 *мл* C_6H_6 (80°, 6,5 час.) образуется аддукт, омылением которого (5 *мл* 6%-ного водн. NaOH, 100°, 45 мин.) получено 65 *мг* гидрата *цис*-кислоты, т. пл. 103° (разл.; из водн. сп.); безводн. к-та $C_{19}H_{26}O_4$, т. пл. 179—182° (разл.; из ТГФ-петр. эф.), отлична от своего *транс*-изомера (РЖХим, 1956, 6858, 58187). Скорости р-ции Iа, IV и *транс*-IV с МА относятся, как 1 : 1,3 : 6,9. Частичный синтез Iа осуществлен по той же схеме; 1 *г* бициклич. C_{21}-альдегида (V) и 6 *г* 4-ацетоксициклогексанона в 40 *мл* спирта конденсируют в присутствии C_2H_5ONa (из 140 *мг* Na т-ра —20°, 2,25 час.), продукт р-ции после подкисления CH_3COOH (0°) и обычной обработки хроматографируют из эфира на Al_2O_3, вымывают (петр. эф.-бзл.) 250 *мг* жидкого ацетата диенона, затем (бзл.-эф., 3 : 1) 260 *мг* смеси C_3-эпимеров полностью *транс*-диенона (VI), т. пл. 144—145° (из петр. эф.), $[\alpha]^{20}D$ +165° (*с* 1,4; бзл.), и 55 *мг* в-ва неустановленного строения, т. пл. 135°, $[\alpha]^{20}D$ +120° (*с* 1,6; бзл.). Отношение α-эпимера к β-эпимеру в VI ~ 3 : 1. Прежнее значение $[\alpha]^{20}D$ для VI (РЖХим, 1958, 50512) было указано неверно. После облучения (как II) из 395 *мг* VI получено 385 *мг* жидкой смеси C_3-эпимеров 5,6-*цис*-7,8-*транс*-диенона (VII), $[\alpha]^{20}D$ +55° (*с* 1,2; бзл.), которая обработкой ТФФМ в ТГФ с последующим хроматографированием на Al_2O_3 из петр. эфира (вымывание петр. эф.. затем бзл.) превращена в смесь Iа и эпикальциферола (Iб), общий выход 200 *мг* (масло). Действием на эту смесь 400 *мг* $3,5\text{-}(NO_2)_2C_6H_3COCl$ в 5 *мл* пиридина с последующей кристаллизацией из спирта + ацетон получено 139 *мг* 3,5-динитробензоата (ДНБ) Iб, т. пл. 148—148,5°, $[\alpha]^{20}D$+ +35° (*с* 1,2; бзл.), и 55 *мг* ДНБ Iа, т. пл. 148—148,5°, $[\alpha]^{20}D$ +56° (*с* 1,8; бзл.). Омылением конц. водн. р-ром КОН в ТГФ из ДНБ Iа получен Iа, а из ДНБ Iб — масло, $[\alpha]^{19}D$ +25° (*с* 2,9; бзл.), кристаллизующееся при длительном стоянии; *n*-нитробензоат Iб, т. пл. 122—123° (из сп.-ацетон). При окислении по Оппенауэру Iа и Iб образуют один и тот же кетон, его СК, т. пл. 209—211° (разл.; из сп.), $[\alpha]^{20}D$ +25° (*с* 0,8; хлф.). По-видимому, Инхоффен (РЖХим, 1958, 36371) получил не 5,6 *транс*-Iа, а 5,6-*транс*-Iб. Приведены данные УФ-спектров Iа, Iб, их смеси, III, IV, VI, VII и ИК-спектров Iа и IV.

Э. Серебряков

64629. **Кальциферол и родственные ему вещества. Часть IV. Нефотохимический синтез модельного *цис*-триена. Гаррисон, Литго** (Calciferol and its relatives. Part IV. A non-photochemical synthesis of a model *cis*-triene. Harrison I. T., Lythgoe B.), J. Chem. Soc., 1958, Febr., 843—848 (англ.)

Описан новый синтез *цис*-2,2′-циклогексилиденэтилиденциклогексанона (I), превращение которого в *цис*-триен рассмотрено ранее (см. пред. реф.). Исходным в-вом явился α,β-ненасыщ. циклич. γ-лактон $C_8H_{10}O_2$ (II) (Newman, Vander Werf, J. Amer. Chem. Soc., 1945, 67, 233). Получить I из аналогичного δ-лактона $C_9H_{12}O_2$ (III) (РЖХим, 1958, 14500) не удалось. Из 55,5 *г* III действием $LiAlH_4$ в эфире (—15°, 30 мин., затем 20°, 2 часа) получают 55 *г* неочищ. *цис*-2-(2-оксиметилциклогексилиден)-этанола (IV); его ди-*n*-нитробензоат (НБ), т. пл. 131—132° (из сп.). Для селективной замены аллильной НО-группы на Br применен бензилтрифенилфосфонийбромид (БТФБ), не вызывающий аллильной перегруппировки. Р-р БТФБ [из 119 *г* $P(C_6H_5)_3$ и 63 *г* $C_6H_5CH_2Br$, [170°, 5 час. или 120°, 48 час., т. пл. 160°] в 200 *мл* тетрагидрофурана (ТГФ) добавляют к 52,5 *г* IV в 700 *мл* ТГФ (0°, 30 мин.), затем вводят р-р 88 *г* $P(C_6H_5)_3$ в 250 *мл* эфира, получают 67 *г* *цис*-2-(2-оксиметилциклогексилиден)-этилтрифенилфосфонийбромида (V), т. пл. 218° (из хлф.-ТГФ). В суспензию 17 *г* V в 700 *мл* ТГФ медленно вводят 59,5 *мл* 1,13 н. C_4H_9Li (—25°, N_2); после гомогенизации смеси добавляют 10 *мл* циклогексанона (ЦГ), через 12 час. (~ 20°) р-ритель и непрореагировавший ЦГ удаляют при 40°/2 *мм*, продукт р-ции извлекают петр. эфиром, повторным хроматографированием на Al_2O_3 (петр. эф. 40°, петр. эф. 60°, бзл.) получают неочищ. *цис*-1,2′-циклогексилиденэтилиден-2-оксиметилциклогексан (VI), выход 3,3 *г*, т. пл. 68,5° (из водн. CH_3OH). Чистый VI, т. пл. 70° (из петр. эф.); 3,5-динитробензоат (ДНБ) VI, т. пл. 126° (из петр. эф.). Из неочищ. VI действием $3,5\text{-}(NO_2)_2C_6H_3COCl$ получают 81% ДНБ VI и 4% ДНБ

его *транс*-изомера, т. пл. 144° (из сп.). При кипячении с р-ром J в петр. эфире ДНБ **VI** частично превращается в ДНБ *транс*-**VI**. Если р-цию между **V** и ЦГ проводить при 40°, то соотношение *цис*- и *транс*-изомеров составляет 4 : 1. Все попытки перейти от **VI** к *цис*-триену оказались безуспешными; в частности не удалось осуществить разложение бензилового эфира **VI** действием C_4H_9Li, тогда как бензилоксиметилциклогексан под действием 0,76 н. C_4H_9Li образует метиленциклогексан, выход 60%. Восстановлением 15 *г* **II** ($LiAlH_4$) получают 15 *г* неочищ. *цис*-2-(оксициклогексилиден)-этанола (**VII**), т. кип. 117—120°/$6 \cdot 10^{-4}$ *мм*; НБ **VII**, т. пл. 132° (из этилацетата). Из 6 *г* **VII**, 15 *г* БТФБ и 8.2 *г* $P(C_6H_5)_3$ в ТГФ (5°, 12 час.) синтезирован *цис*-2-(2-оксициклогексилиден)-этилтрифенилфосфонийбромид (**VIII**), выход 4,02 *г*, т. пл. 102—108° (разл.; из сп.-ТГФ, содержит сп.); моногидрат **VIII**, $C_{26}H_{28}OPBr \cdot H_2O$, т. пл. 110—116° (из воды). Суспензию 2,32 *г* **VIII** в 40 *мл* ТГФ обрабатывают 3 молями C_4H_9Li (—65°, 5 мин.), затем 3 *мл* ЦГ, через 18 час. (~ 20°) продукт р-ции очищают распределением между водн. CH_3OH и C_6H_6 и хроматографированием из C_6H_6 на Al_2O_3 (вымывание петр. эф., затем бзл.); из бензольного элюата выделяют 251 *мг* *цис*-2,2'-циклогексилиденэтилиденциклогексанола (**IX**), т. пл. 110—111° (из петр. эф.). Окислением 100 *мг* **IX** (MnO_2 в эфире) получают 21 *мг* **I**. Из 230 *мг* **I** (полученного ранее) при действии $NaBH_4$ в смеси 7 *мл* CH_3OH и 0,3 *мл* воды образуется **IX**, выход 210 *мг*. Приведены данные УФ-спектров ДНБ **VI** и *транс*-**VI** и **IX**. Э. Серебряков

64630. Расщепление DL-серина на оптические изомеры. Лоссе, Августин (Racematspaltung des DL-Serins. Losse Günter, Augustin Manfred), Chem. Ber., 1958, **91**, № 1, 157—159 (нем.)

Бензиловый эфир DL-серина (DL-**I**) расщепляется на оптич. изомеры действием дибензоил-D-винной к-ты (**II**). Р-р 6,75 *г* DL-**I** (из хлоргидрата DL-**I**, т. пл. 156—159°) в 10 *мл* абс. CH_3OH смешивают с р-ром 12,6 *г* **II** в 35 *мл* абс. CH_3OH. Через 48 час. отделяют выпавшую соль D-**I** с **II**, выход 75%, т. пл. 165—168° (разл., испр.; из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ —65,5° (*с* 0,244; CH_3OH). Упариванием фильтрата получают соль L-**I** с **II**, выход 62%, т. пл. 143—147° (разл., испр.), $[\alpha]^{20}D$ —70.3° (*с* 0,366; CH_3OH). Суспензию соли D-**I** с **II** в абс. CH_3OH насыщают HCl и прибавлением абс. эфира осаждают хлоргидрат D-**I**, выход 80%, т. пл. 174—175° (разл., испр.; из сп.-эф.), $[\alpha]^{20}D$ +4,12 (*с* 4,60; CH_3OH), оптич. чистота (ОЧ) 95,5%. Аналогично получают L-**I**, выход 80%, $[\alpha]^{20}D$ —4,19 (*с* 4,53; CH_3OH); ОЧ 97,2%. D-**I** кипятят 1 час с конц. HCl и эфиром экстрагируют хлоргидрат D-серина, выход 91%, т. пл. 130—133° (из эф.), $[\alpha]^{20}D$ —13,6° (*с* 2,17; 1 н. HCl), ОЧ 95%. Аналогично получен хлоргидрат L-серина, выход 86%, т. пл. 126—129°, $[\alpha]^{20}D$ +14,02 (*с* 2,36; 1 н. HCl); ОЧ 95%. С. Аваева

64631. Гликольамидные эфиры ацилированных α-аминокислот. Керр, Ниман (Glycolamide esters of acylated α-amino acids. Kerr Richard J., Niemann Carl), J. Organ. Chem., 1958, **23**, № 2, 304—305 (англ.)

При обработке цианометиловых эфиров ацетил-DL- и L-фенилаланина (**I**) HCl в CH_3OH получены гликольамидные эфиры ацетил-DL- и L-фенилаланина $C_6H_5CH_2CH(NHCOCH_3)COOCH_2CONH_2$ (**II**), растворимые в воде и легко гидролизующиеся *d*-химотрипсином при pH 7,9 и 25° до ацетил-L-фенилаланина и амида гликолевой к-ты. DL-**I** и L-**I** получают по методу Швицера и др. (РЖХим, 1956, 25821), выходы 64 и 52% и т. пл. соответственно 94—95° (из абс. сп.-гексана) и 124,5—125,5° (из абс. сп. и гексана); L-**I**, $[\alpha]^{25,3}D$ —11,2°±0,4° (*с* 3; ацетон). DL-**I** реагирует с бензиламидом с образованием ацетил-DL-фенилаланилбензиламида, т. пл. 161,5—162,9°. Р-р 2,46 *г* DL-**I** в 75 *мл* C_6H_6 и 3,3 *мл* 3 *M* р-ра CH_3OH в C_6H_6 насыщают сухим HCl и через 15 мин. выпаривают в вакууме. Выход DL-**II** 64%, т. пл. 160,5—161,5° (из этилацетата). L-**II**, выход 61%, т. пл. 120,5—121,5°, $[\alpha]^{25,3}D$ +2,2±0,2° (*с* 2,2; абс. сп.). С. Аваева

64632. 2-замещенные 3,4-диоксифенилаланины. Кайзер, Бургер (2-substituted derivatives of 3,4-dihydroxyphenylalanine. Kaiser Carl, Burger Alfred), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 16, 4365—4370 (англ.)

Для изучения ингибирующего действия на вирус гриппа синтезированы 2-бром-(**I**), 2-фтор-(**II**), 2-нитро-(**III**) и 2-этил-(**IV**)-3,4-диоксифенил-α-аланины, β-(2-хлор-3,4-диоксифенил)-β-аланин (**V**) и β-(2-метил-3,4-диоксифенил)-N-метил-α-аланин (**VI**). **II** активен против вируса гриппа PR-8 на эмбрионе цыпленка в той же степени, что и 2-метильное производное; **VI** в конц-ии 1 : 500 ингибирует рост *Histoplasma capsulatum, Micrococcus pyogenes* и *Diplococcus pneumoniae* и оказывает слабое действие на эти инфекции в организме мышей. Р-р 0,25 моля 3-бром-, 3-фтор- или 3-этилзамещ. вератрола нагревают с 0,5 моля хлорметилового эфира в 175 *мл* лед. CH_3COOH соответственно 24 часа при 50—55°, 24 часа при 60°, 8 час. при 30° и выливают в 750 *мл* ледяной воды. Выходы соответственно 2-бромвератрилхлорида (**VII**) 78%, т. пл. 37,5—39° (из сп.); 2-фторвератрилхлорида (**VIII**) 68%, т. пл. 50,5—51,5° (из CH_3OH); 2-этилвератрилхлорида (**IX**) 16%, т. пл. 36—37,5° (из лигр.). Положение хлорметильной группы доказано окислением **VII**, **VIII** и **IX** щел. р-ром $KMnO_4$ до 2-бромвератровой, 2-фторвератровой (**X**) и 2-этилвератровой (т. пл. 152—154°, из водн. сп.) к-т. Метиловый эфир **X** получен встречным синтезом из метилового эфира 2-аминовератровой к-ты через диазонийборфторат (выход 78%, т. пл. 167,5—169°, разл., из ацетона-эф.) разложением его 2 часа при 170°, выход 9%, т. пл. 80—81,5° (из водн. сп.); омылением щелочью получен **X**, выход 74,5%, т. пл. 188—190° (из водн. CH_3OH). 250 *мл* спирт. р-ра, 0,13 моля C_2H_5ONa, 0.13 моля ацетиламиномалонового эфира и 0,13 моля **VII, VIII, IX** или 2-нитровератрилхлорида кипятят при перемешивании 8 час. и фильтрат упаривают в вакууме. Выход ацетиламино-(2-бром-3,4-диметоксибензил)-малонового эфира 86%, т. пл. 139,5—141° (из изопропилового эфира), 90—91° (из сп.); ацетиламино-(2-фтор-3,4-диметоксибензил)-малонового эфира 75%, т. пл. 93—95° (из водн. сп.); ацетиламино-(2-этил-3,4-диметоксибензил) - малонового эфира 40%, т. пл. 86—88% (из водн. спирта); ацетиламино-(2-нитро-3,4-диметоксибензил)-малонового эфира 64%, т. пл. 144—146° (из сп.). Р-р 2 *г* ацетиламиноарилмалонового эфира в 5 *мл* лед. CH_3COOH и 8 *мл* 37%-ной HCl нагревают 6 час. при 95°, упаривают в вакууме, остаток растирают с ацетоном и обработкой K_2CO_3 при pH 5—6 переводят в соответствующую аминокислоту. Получены: β-(2-бром-3,4-диметоксифенил)-α-аланин, т. пл. 237,5—239° (разл.), хлоргидрат, выход 73%, т. пл. 258—259° (разл.; из сп.-эф.); β-(2-фтор-3,4-диметоксифенил)-α-аланин, т. пл. 219°, хлоргидрат, выход 69%, т. пл. 209—211° (разл.; из сп.-эф.); β-(2-этил-3,4-диметоксифенил)-α-аланин, выход 50%, т. пл. 255,5—256,5° (разл.); β-(2-нитро-3,4-диметоксифенил)-α-аланин, выход 81%, т. пл. 218° (разл.); β-(2-метил-3,4-диметоксифенил)-α-аланин, т. пл. 247° (разл.), хлоргидрат, выход 37%, т. пл. 243—245° (разл.; из сп.-эф.). Кипячением полученных в-в с 47%-ной HBr (7 час.) в токе H_2, упариванием в вакууме и обработкой CH_3COONa при pH 5—6 получены **II**, т. пл. 282—283° (разл.; здесь и ниже из воды со следами SO_2), бромгидрат, выход 93%, т. пл. 187—190° (разл.; из изопропилового эфира-изопропанола); **III**, выход

67%, т. пл. 182—185° (разл.). Аналогично кипячением с 47%-ной HJ (7 час.) получены **I**, выход 39%, т. пл. 205° (разл.), **IV**, выход 26%, т. пл. 196—198° (разл.). Сделана попытка получить **I, III** и **IV** через азлактоны. Из 2-бромизованилина, 2-нитровератрового и 2-этилвератрового (XI) альдегидов (0,08 моля), 0,09 моля гиппуровой к-ты, 0,09 моля CH_3COONa и 35 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (3 часа, 95°) получены соответственно 4-(2-бром-3-ацетокси-4-метоксибензаль)-2- фенилоксазолон-5, выход 67%, т. пл. 178—179° (из бзл.); 4-(2-нитро-3,4-диметоксибензаль)-2-фенилоксазолон-5, выход 37%, т. пл. 168,5—170° (из CH_3COOH); 4-(2-этил-3,4-диметоксибензаль)-2-фенилоксазолон-5, выход 41%, т. пл. 157,5—158 5° (из сп.). Кипячением азлактонов с 1%-ным NaOH в 50%-ном спирте (10 мин.) и подкислением фильтрата 10%-ной HCl получены соответственно α-бензамидо-2-бром-3-окси-4-метоксикоричная к-та (XII), выход 83%, т. пл. 119—121° (из водн. сп.); α-бензамидо-2-нитро-3,4-диметоксикоричная к-та (**XIII**), выход 91%, т. пл. 212—213,5° (из водн. сп.); α-бензамидо-2-этил-3,4-диметоксикоричная к-та (**XIV**), выход 95%, т. пл. 162—163,5° (из водн. сп.). 6,5 *г* **XII**, 35 *мл* $(CH_3CO)_2O$, 35 *мл* 57%-ной HJ и 3,5 *г* красного P кипятят 3 часа. Фильтрат экстрагируют эфиром и выпаривают в вакууме. Из остатка в 10 *мл* воды при pH 5—6 выделяют β-(3,4-диоксифенил)-α-аланин (вместо I), выход 77%, т. пл. 280° (разл.; из воды). При гидрировании 13 *г* **XIII** над PtO_2 в спирте (3 *атм* H_2, 24 часа) образуется 3-бензамидо-7,8-диметокси-3,4-дигидрохинолон-2, выход 39%, т. пл. 223,5—226° (из сп.). При аналогичном гидрировании **XIV** образуется α-бензамидо - 2-этил - 3,4 - диметоксифенилпропионовая к-та (выход 98%, т. пл. 75—76°), переведенная действием 37%-ной HJ в лед. CH_3COOH (5 : 8) (95°, 6 час.) в IV. 30 *г* 3-этилвератрола приливают по каплям при 0° к суспензии 29,8 *г* $AlCl_3$ в 21 *мл* C_6H_6, затем прибавляют 18,6 *г* безводн. HCN в 25 *мл* C_6H_6, пропускают ток сухого HCl (8 час. ~ 30°) и смесь приливают к 106 *мл* 37%-ной HCl и 250 *г* льда. Избыток HCN отгоняют и экстракцией эфиром выделяют **XI**, выход 0,5%, т. кип. 145—148°/5 *мм*, оксим, т. пл. 89—90° (из водн. сп.), семикарбазон, т. пл. 191—193° (из сп.). 20,6 *г* 2-хлорвератральдегида, 10 *г* CH_3COONa и 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают 8 час. при 170—180° и выливают в 100 *мл* воды, выход 2-хлор-3,4-диметоксикоричной к-ты (XV) 65%, т. пл. 220—222° (из сп.). К горячему р-ру 6.8 *г* C_2H_5ONa (80 *мл* сп.) прибавляют горячий р-р 6,95 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ в 5 *мл* воды, в фильтрат вносят 12,1 *г* **XV** и нагревают 24 часа при 100°. Выход β-(2-хлор-3,4-диметоксифенил)-β-аланина 37%, т. пл. 240—241° (разл.; переосажден из р-ра в HCl). Последний (1 *г*) кипятят 5 час. с 10 *мл* 57%-ной HJ, р-р выпаривают в вакууме, растворяют в 5 *мл* воды и прибавляют CH_3COONa до pH 6. выход **V** 90%. т. пл. 163—164° (разл.). 17 *г* β-(2-метил-3,4-диметоксифенил)-α-аланина, 17 *г* *п*-толуолсульфохлорида и 170 *мл* 4%-ного NaOH встряхивают 24 часа, фильтрат подкисляют 10%-ной HCl и нагревают 30 мин. при 100°. Выход β-(2-метил-3,4-диметоксифенил)-N-*п*-тозил-α-аланина (**XVI**) 91%, т. пл. 171—172,5° (из водн. сп.). К р-ру 19.6 *г* **XVI** в 100 *мл* 10%-ного NaOH прибавляют 20 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ и через 10 мин. подщелачивают 10%-ным NaOH, разбавляют 2 *л* воды и нагревают до растворения осадка. Подкислением выделяют β-(2-метил-3,4-диметоксифенил)-N-метил-N-*п*-тозил-α - аланин (XVII), выход 63%, т. пл. 154—155,5° (из этилацетата-петр.). 2 *г* **XVII** и 17 *мл* 57%-ной HJ кипятят 4 часа, выпаривают в вакууме, суспендируют в 20 *мл* воды и экстрагируют 5 дней эфиром. Водн. слой выпаривают, остаток растворяют в 4 *мл* воды и при pH 5—6 осаждают VI, выход 27%, т. пл. 303—304° (разл.; после переосаждения).

С. Аваева

64633. **Некоторые реакции ангидридов N-карбоксиаминокислот. Копл** (Some reactions of amino acid N-carboxy anhydrides. Kopple Kenneth D.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 24, 6442—6446 (англ.)

Ангидриды N-карбоксиаминокислот (I) реагируют с аминами и CH_3ONa с образованием производных карбаминовых к-т (II). Образование **II** протекает через стадию образования α-изоцианатокислот (**III**) и является результатом нуклеофильного присоединения к карбонильной группе ангидрида в положении 5. Образование изоцианата установлено с помощью ИК-спектров, при изучении диссоциации *п*-нитрофенилового эфира N-фенилкарбаминовой к-ты, а также при действии гидрида Na на N-карбоксиангидрид аминоизомасляной к-ты. На примере N-карбоксиангидрида саркозина показано, что для этой р-ции необходимо наличие водорода у азота. Предложена схема этого превращения. Обсуждение ранее известных работ о полимеризации **I** в различных условиях привело автора к выводу, что **III** являются промежуточными продуктами при полимеризации в щел. условиях. Р-ция протекает по схеме $RCH(NCO)COO^- + RCH(NCO)COOH \rightarrow OCNCHRCOOCONHCHRCOO^- \rightarrow OCNHCHRCONHCHRCOO^-$. N-(N′-*трет*-бутилкарбамил)-α-изомасляную к-ту получают (РЖХим, 1958, 21616), из N-карбоксиангидрида α-аминоизомасляной к-ты с $(CH_3)_3CNH_2$ при 0°, выход 77%, т. пл. 146—147° (из этилацетата и петр. эф.). К суспензии или р-ру **I** в 10 *мл* диоксана добавляют 1 *экв* 5 *М* р-ра CH_3ONa в CH_3OH и через 18 час. при ~ 20° выделяют N-карбометоксиаминокислоты (**IV**) с помощью катионообменников. Выход **IV** из N-карбоксиангидрида глицина 44%, т. пл. 95—96°; из N-карбоксиангидрида саркозина получен только ангидрид саркозина, выход 36%, т. пл. 145—146°; из N-карбоксиангидрида α-аминоизомасляной к-ты, выход **IV** 42%, т. пл. 158—159° (из этилацетата- петр. эф.). Аналогично получен 2,4-динитрофенил-N-фенилкарбамат (**V**) из динитрофенола и фенилизоцианата, т. пл. 106—107° (из этилацетата и петр. эф.). Описаны сравнительные опыты диссоциации **V**, *п*-нитрофенил-N-фенилкарбамата (т. пл. 149—150°) и **I**. Изучен процесс полимеризации **I** при т-ре от —78 до —25° с помощью ИК-спектров.

Е. Чаман

64634. **Мономерные и полимерные соединения из карбэтоксиметилизоцианата. Смит, Унру** (Monomeric and polymeric compositions from carbethoxymethyl isocyanate. Smith Donald A., Unruh Cornelius C.), J. Organ. Chem., 1958, **23**, № 2, 301—303 (англ.)

Радикальной полимеризацией этилового эфира акриламидоуксусной к-ты (**I**) и его производных синтезированы карбоцепные полимеры, содержащие в боковых цепях пептидные цепи. К 1,38 моля акриловой к-ты прибавляют по каплям (38—42°) 1,16 моля $C_2H_5OOCCH_2NCO$ (**II**), нагревают до 60° и прибавляют немного ацетата Cu. Через 3 дня р-р кратковременно нагревают до 80° и перегоняют; выход **I** 36%, т. кип. 111—114°/1 *мм*. К р-ру 0,1 моля KOH в 75 *мл* спирта прибавляют 0,1 моля **I**, перемешивают 30 мин., фильтрат упаривают, выход К-соли акриламидоуксусной к-ты (III к-та) 57%. Суспензию 0,21 моля К-соли **III** в 200 *мл* спирта обрабатывают 22,5 *мл* 2,9 н. HCl ($< 0°$); выход **III** 39% (неочищ.), т. пл. 130—132° (из CH_3CN). 0,03 моля **III** и 0,04 моля **II** нагревают при 60° до затвердевания р-ра и промывают эфиром; выход $CH_2{=}CHCONHCH_2CONHCH_2COOC_2H_5$ (**IV**) 42%, т. пл. 149—150° (из воды). **IV** получен также р-цией **III** с этиловым эфиром глицина и дициклогексилкарбодиимидом в спирте, выход 58%. 0,047 моля **I** в 30 *мл* воды нагревают 2 часа при 60° со следами $(NH_4)_2S_2O_8$. Выпадает поли-**I** $[-CH_2CH(CONHCH_2COOC_2H_5)-]_n$. Свежеприготовленный **поли-I** растворим в спирте;

при гидролизе NaOH до к-ты и при аммонолизе дает полимеры, характеризующиеся термически обратимой желатинизацией. Аналогично из **IV** получен поли-**IV** [$-CH_2CH(CONHCH_2CONHCH_2COOC_2H_5)-$]$_n$. 50 *г* поливинилового спирта в 500 *мл* пиридина нагревают 1 час при 100° с 180 *г* **II**, выливают в воду и осадок гидролизуют при 25° р-ром 45 *г* NaOH в 800 *мл* воды. Подкислением HCl выделяют поли-(винилкарбоксиметилкарбамат) [$-CH_2CH(OCONHCH_2COOH)-$]$_n$, который при обработке вторым молем **II** дает крос-полимерный гель. С. Аваева

64635. **Получение аспарагиновых амидов и пептидов из хлоргидрата N-бензил-DL-аспарагинового ангидрида Цилька, Лившиц** (Preparation of aspartyl amides and peptides via N-benzyl-DL-aspartic anhydride hydrochloride. Zilkha A., Liwschitz Y.), J. Chem. Soc., 1957, Oct., 4397—4399 (англ.)

Описан синтез аспарагиновых амидов и пептидов, основанный на использовании хлоргидрата N-бензил-DL-аспарагинового ангидрида (**I**); в основном образуются β-изомеры. **I** получают при обработке N-бензил-DL-аспарагиновой к-ты смесью $CH_3COCl + CH_3COOH$ (1 : 1, ~20°, ~12 час.), выход 80%, т. пл. 157° (из эф.). Приведены полученные N-бензил-DL-аспарагиламиды и эфиры пептидов [указаны: амин, которым обрабатывался **I**, изомер (α или β), выход продукта в %, т. пл. в °С (из сп., если нет других указаний)]: этиламин (**II**), β, 48, 208; аллиламин (**III**), β, 60, 211; циклогексиламин (**IV**), α, 17, 189; **IV**, β, 33, 245 (осажден HCl из щел. р-ра); бензиламин (**V**), β, 74, 215 (из воды); *п*-толуидин (**VI**). α, 16, 184; **VI**, β, 70, 224 (из сп.); α-нафтиламин (**VII**), β, 35, 199; этиловый эфир (ЭЭ) DL-α-аланина (**VIII**), β, 53, 197; ЭЭ β-аланина (**IX**), β, 50, 195; ЭЭ DL-валина (**X**), β, 40, 170; ЭЭ DL-α аминомасляной к-ты (**XI**), β, 30, 186; другая рацемич. форма β-**XI**, 15—27, 161; α-**XI**, 30, 85. **III**, **IV**, **VI**, **VII** обрабатывают в ацетоне 30 мин. при нагревании и 12 час. при 20°. **II**, **V** смешивают с **I** при 0° и р-р упаривают на водяной бане. К **VIII**—**XI** прибавляют **I** в ацетоне, 12 час. при 20° или при 0°. Восстановлением N-бензилтолиласпарагина получен толиласпарагин, т. пл. 235° (из воды). Ю. Чхиквадзе

64636. **Применение N-формиламинокислот для синтеза пептидов. Шихан, Ян** (The use of N-formylamino acids in peptide synthesis. Sheehan John C., Yang Ding-Djung H.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 5, 1154—1158 (англ.)

Показано, что N-формильная группа (ФГ) может быть применена в качестве защиты при синтезе пептидов, так как ФГ легко может быть введена без рацемизации аминокислот, N-формиламинокислоты (**I**) не рацемизуются при синтезе пептидов с помощью N,N′-дициклогексилкарбодимиида (**II**); в полученных эфирах N-формилпептидов ФГ может быть легко без рацемизации селективно удалена кислым гидролизом, а эфирная группа — селективно щел. гидролизом. Синтез пептидов из **I** методом смешанных ангидридов сопровождается рацемизацией. Из **I** с помощью **II** синтезирован ряд оптически активных пептидов. К 0,1 моля аминокислоты в 250 *мл* 88%-ной HCOOH прибавляют при 50—60° по каплям 83 *мл* $(CH_3CO)_2O$, перемешивают 1 час при т-ре ~20° прибавляют 80 *мл* ледяной воды и упаривают в вакууме; выход **I** 85—90% (из сп. или воды). Для получения оптически активных **I** к 0,1 моля аминокислоты в 210 *мл* 98%-ной HCOOH прибавляют 70 *мл* $(CH_3CO)_2O$ при 5—15°. К 0,01 моля формил-DL-валина (**III**) и 0,01 моля $N(C_4H_9)_3$ в 10 *мл* $CHCl_3$ прибавляют 0,01 моля хлоругольного эфира (**IV**) и через 15 мин. (при 0°) 0,01 моля анилина; выход анилида **III** 62%, т. пл. 183—184,5°. При обработке 5%-ным HCl в CH_3OH (2 дня) образуется хлоргидрат анилида DL-валина, выход 93%, т. пл. 165—166° (эфиром из CH_3OH). К 0,015 моля формил-DL-фенилаланина (**V**) и 0,015 моля $N(C_4H_9)_3$ в 15 *мл* C_6H_6 прибавляют при 0° 0,015 моля **IV**, перемешивают 15 мин. и пропускают ток NH_3; выход амида **V** 52%, т. пл. 153—154° (из воды); хлоргидрат амида DL-фенилаланина, выход 83%, т. пл. 237,8—238,8° (разл.; из $CHCl_3 + CH_3OH$). К 0,015 моля **III** и 0,015 моля $N(C_2H_5)_3$ в 7 *мл* диоксана прибавляют при т-ре —5° 0,015 моля **IV** и через 15 мин. (—5°) 0,015 моля метилового эфира DL-фенилаланина. Через 15 мин. при 0° и 15 мин. при т-ре ~20° смесь упаривают в вакууме, остаток растирают с 15 *мл* воды, выход метилового эфира формилвалилфенилаланина (**VI**) 35%, т. пл. 166,4—166,8° (из водн. CH_3OH и из бзл.). Аналогично из 0,015 моля **III** и 0,015 моля DL-фенилаланина в 3,75 *мл* 4 н. NaOH получают формилвалилфенилаланин (**VII**), выход 32%, т. пл. 218—219° (из воды). 1 ммоль **VI** в 1 *мл* CH_3OH обрабатывают 1,1 *мл* 1 н. р-ра HCl в CH_3OH (2 дня), упаривают в вакууме и промывают смесью CH_3OH и эфира (1 : 3), выход хлоргидрата метилового эфира валилфенилаланина (**VIII**) 85%, т. пл. 232—233° (из абс. CH_3OH); из **VII** выход **VIII** 94%. При р-ции L-**V** с **IV**, $N(C_2H_5)_3$ и анилидом глицина в CH_2Cl_2 получают анилид формил-DL-фенилаланилглицина, выход 70%, т. пл. 213,5—214,5° (из водн. сп.); из него обработкой 1 н. HCl в CH_3OH получают хлоргидрат анилида DL-фениланилглицина, выход 70%, т. пл. 217—219° (разл.; из CH_3OH + эф.), и действием $(CH_3CO)_2O$ анилид ацетил-DL-фенилаланилглицина, выход 94%, т. пл. 195,5—196° (из водн. CH_3OH). Аналогично при р-ции L-**V** с **IV**, $N(C_2H_5)_3$ и этиловым эфиром глицина (**IX**) получают этиловый эфир формил-DL-фенилаланилглицина (**X**), выход 50%, т. пл. 98,5—99° (из CCl_4). К 0,01 моля L-**V**, 0,01 моля **IX** в 20 *мл* диоксана и 20 *мл* CH_2Cl_2 прибавляют при 0° и перемешивании р-р 0,01 моля **II** в 5 *мл* CH_2Cl_2, перемешивают 3,5 часа, фильтрат упаривают в вакууме, остаток растворяют в 150 *мл* CH_2Cl_2, промывают 5%-ной HCl и 5%-ным $NaHCO_3$, выпаривают и прибавлением CCl_4 выделяют L-**X**, выход 85%, т. пл. 131—132° (из $CH_2Cl_2 + CCl_4$ и из воды), $[\alpha]^{26}D$ +4,4° (42,8 *мг* в 1,9 *мл* абс. сп.). 3,6 ммоля L-**X** в 9,3 *мл* диоксана обрабатывают 3,6 *мл* 1,02 н. NaOH, через 50 мин., прибавляют еще 0,3 *мл* р-ра NaOH; еще через 15 мин. р-р подкисляют 1 н. HCl и упаривают в вакууме, выход формил-L-фенилаланилглицина 89%, т. пл. 203—204° (из воды), $[\alpha]^{28}D$ +15,1° (28,3 *мг* в 1,3 *мл* 0,5 н. Na_2CO_3). 2,68 ммоля последнего нагревают с 6 *мл* воды и 7 *мл* спирта до 45°, прибавляют 3 *мл* 1 н. HCl и через ~ 12 час. (20°) нагревают 40 мин. при 45°. Р-р упаривают в вакууме. Остаток растворяют в 5 *мл* воды, обрабатывают $N(C_2H_5)_3$ до pH 6 и упаривают, выход L-фенилаланилглицина 65%, т. пл. 257—258° (кристаллизуется при обработке ацетоном), полугидрат, т. пл. 258,5—259° (из воды); $[\alpha]^{28}D$ +93,0° (26,1 *мг* в 1,3 *мл* воды) и +49,3° (22,4 *мг* в 1,3 *мл* лед. CH_3COOH). Аналогично L-**X** из L-**III**, **IX** и **II** (10 час.) получают этиловый эфир формил-L-валилглицина, выход 72%, т. пл. 156—157° (из воды и из этилацетата), 2,6 ммоля которого в 9 *мл* диоксана обработкой 1 н. NaOH (1 час) превращают в формил-L-валилглицин, выход 90%, т. пл. 207—208°, $[\alpha]^{28}D$ —50,9° (23,6 *мг* в 1,8 *мл* 70%-ного сп.). 1,9 ммоля последнего нагревают с 2,67 *мл* 1 н. HCl, 2 *мл* воды и 1 *мл* CH_3OH и через 48 час. нейтрализуют LiOH. Выход L-валилглицина 83%, т. пл. 271—272° (из CH_3OH-этилацетата), $[\alpha]^{23}D$ +93,9° (20 *мг* в 1,3 *мл* воды). Аналогично из L-**III**, метилового эфира фенилаланина и **II** (~ 12 час.) получают метиловый эфир формил-L-валил-L-фенилаланина (**XI**), выход 80%, т. пл. 148—149,5° (из воды), $[\alpha]^{28}D$ —43,2° (18,5 *мг* в 1,2 *мл* CH_3OH). **XI** обработкой 5%-ным $HCl \cdot CH_3OH$ (48 час.) и осаждением эфиром превращают в хлоргидрат метилового

эфира L-валил-L-фенилаланина, выход 90%, т. пл. 196—196,5° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{28}D$ +26,6° (33,6 *мг* в 1,2 *мл* воды). Обработкой XI 1н. NaOH в диоксане (1 час) и подкислением HCl получают формил-L-валил-L-фенилаланин (XII), выход 92%, т. пл. 203—204° (из воды), $[\alpha]^{28}D$ —31,4° (9.9 *мг* в 1,2 *мл* CH_3OH). Аналогично L-X из XII, IX и II (12 час.) получают этиловый эфир формил-L-валил-L-фенилаланилглицина, выход 40%, т. пл. 187—188° (из CH_3OH), $[\alpha]^{28}D$ —12,5° (9,5 *мг* в 1,1 *мл* лед. CH_3COOH). С. Аваева

64637. **Синтез пептидов. I. Приготовление оптически активных дипептидов фосфоразометодом. Грасман, Вюнш** (Beiträge zur Peptidsynthese. I. Zur Darstellung optisch-aktiver Dipeptide nach der Phosphorazomethode. Grassmann Wolfgang, Wünsch Erich), Chem. Ber., 1958, **91**, № 2, 449—455 (нем.)

Для синтеза оптически активных дипептидов применен фосфоразометод — действие PCl_3 (I) в C_5H_5N (II) на эфир аминокислоты и взаимодействие фосфоразосоединения с карбобензокси (кбз)-аминокислотой. Добавили при охлаждении к 10,3 *г* этилового эфира глицина в 150 *мл* II 4,36 *мл* I в 25 *мл* II, затем 22,5 *г* кбз-L-аланина (нагревание 3 часа, ~100°), фильтрат упарили в вакууме, подкислили и извлекли этилацетатом, выход этилового эфира кбз-L-аланилглицина (III) 87%, т. пл. 100°; 6,16 *г* III в 20 *мл* диоксана обработали 20 *мл* 1 н. NaOH (30 мин., ~20°) после подкисления 1 н. HCl и извлечения этилацетатом получили 88% кбз-L-аланилглицина (IV), т. пл. 132°, $[\alpha]^{17}D$ —17,4 ± 0,2° (*c* 5; сп.). 2 *г* IV гидрировали в водн. CH_3OH + 0,2 *мл* лед. CH_3COOH над Pd-черныо. Выход L-аланилглицина (V) 96%, $[\alpha]^{17}D$ +51,44 + 0,5° (*c* 2; вода). Из 6,16 *г* III в 150 *мл* абс. спирта и 2 *мл* 10 н. HCl гидрированием над Pd-черныо получили хлоргидрат этилового эфира **V**, выход 98%, т. пл. 156° (из абс. сп. + эф.). Аналогично получены следующие дипептиды (перечислены эфир кбз-пептида, выход в %, т. пл. в °C, кбз-пептид, выход в %, т. пл. в °C, пептид, выход в %): этиловый эфир кбз-L-валилглицина, 88, 166, кбз-L-валилглицин, 95—99, 146, $[\alpha]^{22}D$ —24,2 ± 0,2 (*c* 5; CH_3OH), L-валилглицин, 80, $[\alpha]^{18}D$ +102 ± 0,5° (*c* 2; вода); этиловый эфир кбз-L-лейцилглицина (VI), 88, 104—105, DL-**VI**, 82, 92—93, кбз-L-лейцилглицин (VII), 85—97, 117, —; DL-**VII**, 92, 162, L-лейцилглицин (VIII), 72, —, $[\alpha]^{17}D$ +90, 1 ± 0,5° (*c* 2; вода), продукт конденсации **VIII** с ацетоном (шиффово основание), —, —, $[\alpha]^{17}D$ —21° (*c* 2; вода); DL-**VIII**, 83, —, этиловый эфир кбз-L-пролилглицина, 91—94, масло, кбз-L-пролилглицин, 122—123, $[\alpha]^{20}D$ —63,2 ± 0,5° (*c* 5; CH_3OH); L-пролилглицин, 88, —, $[\alpha]^{9}D$ —22,5 ± ± 0,5° (*c* 2; вода), этиловый эфир ди-кбз-L-лизилглицина, 81, —, —; ди-кбз-L-лизилглицин, 90, 160, $[\alpha]^{21}D$ — —11,4 ± 0,2° (*c* 5; сп.), хлоргидрат L-лизилглицина, 78, —, $[\alpha]^{22}D$ +69.2 ± 0,5° (*c* 2; вода), этиловый эфир кбз-глицил-L-фенилаланина (IX), 90, масло; DL-**IX**, 81,92, кбз-глицил-L-фенилаланин (X), 87, 125—126, $[\alpha]^{20}D$ + +39,8 ± 0,5° (*c* 2; сп.) DL-**X**, 93, 161; глицил-L-фенилаланин (XI), 88, —, $[\alpha]^{9}D$ +42,4 ± 0,5° (*c* 2; вода), DL-**XI**, 80, —, метиловый эфир кбз-глицил-ε-кбз-L-лизина, 89,97—98; кбз-глицил-ε-кбз-L-лизил, 88, 77, хлоргидрат глицил-L-лизина, 93, $[\alpha]^{20}D$ —13,0 ± 0,5° (*c* 2; 0,5 н. HCl), диметиловый эфир кбз-глицил-L-аспарагиновой к-ты, 95, масло; кбз-глицил-L-аспарагиновая к-та, 89, —, —, —, —, глицил-L-аспарагиновая к-та, 80, $[\alpha]^{25}D$ +12,6 ± 0,2° (*c* 5; вода). 13,3 *г* L-аспарагиновой к-ты (XII) трижды настаивали с 150 *мл* 1 н. HCl в CH_3OH, выход диметилового эфира **XII** 86%, т. пл. 116—117° (из метанола-эф.). А. Юркевич

64638. **Синтез пептидов. II. Приготовление оптически активных высших пептидов фосфоразометодом. Грасман, Вюнш, Ридель** (Beiträge zur Peptidsynthese. II. Die Darstellung optisch-aktiver höherer Peptide nach der Phosphorazomethode. Grassmann Wolfgang, Wünsch Erich, Riedel Alfred), Chem. Ber., 1958, **91**, № 2, 455—462 (нем.)

Метод, использованный в сообщении I (РЖХим, см. пред. реф.), применен для синтеза оптически активных три- и тетрапептидов. Если C-концевой аминокислотный остаток исходного карбобензокси (кбз)-дипептида оптически активен, то наблюдают частичную рацемизацию. Из кбз-глицил-L-фенилаланина (I) и метилового эфира L-аланина (II) получают кбз-глицил-L-фенилаланин-L-аланин (III), $[\alpha]^{20}D$ —5.6°, и соответствующий DL-изомер (IV), $[\alpha]^{20}D$ +8,0°. III расщепляется карбоксипептидазой на 80%, а **IV** на 12%. Получены частично рацемизованные глицил-L-лейцил-L-глутаминовая к-та, глицил-L-фенилаланил-L-глутаминовая к-та, L-пролилглицил-L-фенилаланил-L-аланилглицин, имеющие нерезкие т-ры плавления и плохо кристаллизующиеся. Перечислены эфир кбз-пептида, выход в %, т. пл. в °C, кбз-пептид, выход в %, т. пл. в °C, пептид, выход в %, $[\alpha]D$ (*c* 2; вода): этиловый эфир кбз-L-лейцилглицилглицина (**V**), 81, 106, кбз-L-лейцилглицилглицин (**VI**), 82, 143, L-лейцилглицилглицин (**VII**), 81, +59,2 ± 1°; DL-**V**, 84, 102, DL-**VI**, 91, сироп, DL-**VII**, 84, —; этиловый эфир кбз-L-лейцилглицилглицилглицина, 82, 75, этиловый эфир L-лейцилглицилглицилглицина, 75, 158—159, L-лейцилглицилглицилглицин, 92, +46,1 ± ± 1°; метиловый эфир кбз-L-пролилглицил-L-фенилаланина, 87, 92—93, кбз-L-пролилглицил-L-фенилаланин, 77, 160, L-пролилглицил-L-фенилаланин, 84, +14,8 ± 0,5°; метиловый эфир кбз-L-фенилаланил-L-аланина (**VIII**), 81, 130—131, кбз-L-фенилаланил-L-аланин, 90, 165, (11,0 ± 0,5) L-фенилаланил-L-аланин, 80, +12,8 ± 0,5°; метиловый эфир **III** (**IX**) из **I** и **II**, 80, 116—119, **III**, —, 152, **IV**, —, 108—109°; глицил-L-фенилаланил-L-аланин (X) (из **III**), 86, —, DL-изомер **X** (из **IV**), 84, —, **IX** из **VIII**, —, —; 4,81 *г* **VIII** в 250 *мл* CH_3OH и 1,25 *мл* 10 н. HCl гидрировали, удалили р-ритель и суспензию в диоксане обработали 1,7 *мл* N-этилпиперидина и прибавили к смешанному ангидриду из 1,15 *мл* $ClCO_2C_2H_5$, 2,51 *г* кбз-глицина, 1,7 *мл* N-этилпиперидина в 50 *мл* тетрагидрофурана. Выход **IX** 73%, т. пл. 124—125°, из **IX** омылением получено 93% **III**, т. пл. 165—166°, $[\alpha]^{22}D$— —8,6 ± 0,5 (*c* 2; CH_3OH), и из **III** гидрированием получено 88% **X**, $[\alpha]^{20}D$ —5,0 ± 0,5° (*c* 2; 1 н. HCl). А. Ю.

64639. **Синтез пептидов. III. К получению карбобензоксиаминокислот. Грасман, Вюнш** (Beiträge zur Peptidsynthese. III. Zur Darstellung von Carbobenzoxyaminosäuren. Grassmann Wolfgang, Wünsch Erich), Chem. Ber., 1958, **91**, № 2, 462—465 (нем.)

Ряд карбобензокси (кбз)-аминокислот, получаемых обычно в виде сиропов, получен в кристаллическом виде. Ниже перечисляются аминокислота, выход в %, т. пл. в °C, $[\alpha]^{20}D$ (*c* 2; сп.) L-валин, 87, 66—67, +0,1 (*c* 10); DL-лейцин, 87, 52—55, —; L-фенилаланин, 83, 88—89, +5,1° (лед. CH_3COOH); L-пролин, 95, 77, —40,6° —60,5° (хлф.); L-оксипролин,, 88 106, —53,8°. Препараты высушивались в вакууме над P_2O_5. При недостаточном подкислении реакционной смеси из L-фенилаланина и кбз-хлорида, наряду с кбз-L-фенилаланином (**I**) авторы получили Na-соль **I**, содержащую 1 атом Na на 5 остатков **I**, т. пл. 143—144°, $[\alpha]^{20}D$ +4,9 ± 0,5° (*c* 2; CH_3COOH). А. Юркевич

64640. **Синтезы пептидов с помощью этил-α-хлорвинилового эфира и α,α-дихлордиэтилового эфира. Хеслинга, Аренс** (Synthesis of peptides by means of ethyl α-chlorovinyl ether and α.α-dichlorodiethyl ether. Heslinga L., Arens J. F.), Recueil trav. chim., 1957, **76**, № 11, 982—995 (англ.)

Показано, что для синтеза пептидов наряду с алкилэтиниловыми эфирами (РЖХим, 1956, 28911) могут

быть использованы этил-α-хлорвиниловый (I) и этил-α,α-дихлорвиниловый (II) эфиры. I получают пропусканием сухого HCl (газ) (0,18 моля) в эфирный р-р (80 *мл*) этоксиацетилена (0,14 моля) при перемешивании и охлаждении от —5 до 2°; выход I 56%, т. кип. 89,5—92,5°. Присоединением второго эквивалента HCl получают II (РЖХим, 1958, 57359). Синтез пептидов в присутствии I осуществляют кипячением от 1 до 9 час. смеси 1 ммоля хлоргидрата эфира аминокислоты, 1,3 ммоля карбобензокси(кбз)- или фталиламинокислоты и 3—4 ммоля I в 8 *мл* безводн. этилацетата до растворения хлоргидрата эфира аминокислоты (метод А). Выход возрастает, а время нагревания сокращается, если реакционную смесь предварительно выдержать 12—24 час. при ~ 20° (метод Б). Затем р-р промывают 0,5 н. р-ром K_2CO_3, нагревают до кипения и прибавляют кипящий петр. эфир (60—80°) до слабого помутнения. Этим способом синтезированы этиловые эфиры пептидов (перечисляются название пептида, выход в % и метод, т. пл. в °С в скобках р-ритель): кбз-глицилглицина (III), 60 А, 91 Б, 79—80,5 (из этилацетата-петр. эф.); кбз-L-лейцилглицина (IV), 46 А, 60 Б, 100,5—101 (из этилацетата-петр. эф.); кбз-L-аланилглицина (V), 18 А (в бзл.), 54 Б, 97,5—98 (из этилацетата-петр. эф.); кбз-L-валилглицина, 9 А (в бзл.), 20 Б, 164,5—165,5 (из этилацетата-петр. эф.); кбз-L-аланил-L-фенилаланина, 51 Б, 90,5—91,5 (из этилацетата-петр. эф.); кбз-L-фенилаланилглицина, 83 Б, 114,5—116 (из этилацетата-петр. эф.); кбз-L-лейцил-L-фенилаланина, 51 Б, 92—93,5 (из этилацетата-петр. эф.); фталилглицилглицина (VI) 82 А, 89 Б, 194—194,5 (из сп.); фталил-L-фенилаланилглицина, 70 А, 159—160 (из сп.); фталил-L-аланилглицина, 67 Б, 136,5—137 (из водн. сп.); фталилглицил-L-фенилаланина, 42 Б, 148,5—149,5 (из водн. сп.); кбз-глицилглицилглицина (VII), 25 Б, 161,5—163,5 (из воды). Смесь 1 ммоля хлоргидрата эфира аминокислоты, 1 ммоля фталиламинокислоты и 3—4 ммоля α-хлорвинилэтилового эфира нагревают до 80—110° 10—20 мин., охлаждают, добавляют 5 *мл* этилацетата и смесь кипятят 0,5—1 час. Обработкой, как в предыдущем способе, получены: VI, выход 75%, этиловый эфир фталил-L-лейцилглицина, выход 75%, т. пл. 118—118,5° (из водн. сп.); этиловый эфир фталилглицилглицилглицина, выход 56%, т. пл. 228—229° (из воды). В присутствии α,α-дихлорэтилэтилового эфира (время р-ции 0,5—1,5 часа) получены: III, выход 71%; IV, выход 53%; V, выход 61%, VI (без р-рителя), выход 90%; VII (без р-рителя), выход 64%; этиловый эфир фталил-L-аланилглицилглицина (без р-рителя), выход 38%, т. пл. 165—165,5° (из этилацетата-петр. эф.); этиловый эфир кбз-DL-фенилаланилглицина, выход 61%, т. пл. 100,5—101,5°; этиловый эфир фталилглицил-(S-бензил)-L-цистеина (VIII), выход 92%, т. пл. 163,5—165°. При кипячении фталилглицина (IX) с I в безводн. этилацетате (5 час.) выпадает ангидрид фталилглицина (выход 37%) и из маточного р-ра — хлорангидрид фталилглицина (X) (выход 41%). При нагревании IX с I (100°, 20 мин.) получается только X с выходом 92%. IX при нагревании с II в этилацетате (кипячение 5 час.) дает X (выход 94%), при нагревании (100°, 30 мин.) без р-рителя выход хлорангидрида 96%. Фталил-L-лейцин с II (80°, 5 мин.) дает маслообразный хлорангидрид с выходом 100%, который с анилином образует фталил-L-лейциланилид, выход 78%, т. пл. 153,5—155,5° (из водн. сп.). Из фталил-L-аланина и II (90°, 15 мин.) получают хлорангидрид, выход 97%. Последний превращают в фталил-L-аланиланилид, выход 49%, т. пл. 156—159° (из водн. сп.). Кипячением р-ра 1 ммоля X и 1 ммоля хлоргидрата этилового эфира глицина в 6 *мл* этилацетата (1 час) получен VI, выход 91%. Аналогично р-цией с хлоргидратом этилового эфира S-бензил-L-цистеина получен VIII (выход 98%) и с хлоргидратом метилового эфира L-валина — метиловый эфир фталилглицил-L-валина, выход 50%, т. пл. 188—189,5° (из этилацетата-петр. эф.).

Р. Костяновский

64641. Синтез оптически активных трипептидов валина. Шанкман, Шво (Synthesis of the optically active tripeptides of valine. Shankman S., Schvo Y.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 8, 1164—1168 (англ.)

Синтезированы восемь стереоизомерных валилвалилвалинов (I); в качестве конденсирующего агента использовался N,N′-дициклогексилкарбодиимид (II). Оптич. чистота полученных I подтверждена микробиологич. испытаниями кислых гидролизатов I с *L. arabinosus* на содержание L-валина. К р-ру 62,8 ммоля фталоил-L-валина и 62,8 ммоля метилового эфира (МЭ) L-валина в 210 *мл* CH_2Cl_2 прибавляют 66,5 ммоля II и через 4 часа 2 *мл* лед. CH_3COOH. Фильтрат промывают 1 н. HCl, 5%-ным K_2CO_3 и упаривают. Кристаллизацией из эфира + гексан выделяют 1,5 *г* фталоил-L-валил-N,N′-дициклогексилмочевины (т. пл. 170—172°) и МЭ фталоил-L-валил-L-валина, масло. Аналогично получают L-D, D-L и D-D-изомеры последнего. Полученный МЭ кипятят 3 часа с 330 *мл* ацетона, 210 *мл* воды и 112 *мл* конц. HCl, упаривают в вакууме, остаток обрабатывают этилацетатом, и хлоргидрат L-валил-L-валина (L-L-III) перекристаллизовывают из CH_3OH + ацетон + изопропиловый эфир, выход 1 *г*, $[\alpha]D$ +13,6° (*c* 2,89; вода), R_f 0,58—0,61 (вода : C_4H_9OH : CH_3COOH, 10 : 8 : 1). Фильтрат экстрагируют 8%-ным K_2CO_3, водн. р-р подкисляют и извлекают CH_2Cl_2 фталоил-L-валил-L-валин (L-L-IV). Дополнительное кол-во L-L-IV получают упариванием этилацетатного р-ра и повторным гидролизом остатка. L-L-IV очищают хроматографией на силикагеле из $CHCl_3$ + CCl_4 (2 : 1) и вымывают ацетоном + $CHCl_3$ (1 : 10), выход 39%, т. пл. 141—142,5° (из этилацетата-гексана), $[\alpha]^{27}D$ +59,3° (*c* 2,77; хлф.). Аналогично получены L-D-IV т. пл. 137—139°, $[\alpha]^{25}D$ +48,4° (*c* 2,74; хлф.); D-L-IV, 137,5—139,5°, —49,6° (*c* 3,23; хлф.); D-D-IV, 141—142,5°, —59,2° (*c* 2,40; хлф.). Аналогично при гидролизе выделены L-D-III, $[\alpha]^{24}D$ +51,1° (*c* 2,72; вода), D-L-III, $[\alpha]^{24}D$ —51,7° (*c* 3,29; вода); D-D-III, $[\alpha]^{25}D$ —12,8° (*c* 5,24; вода). К р-ру 1,33 ммоля L-L-IV и 2,66 ммоля МЭ D-валина в 4 *мл* CH_2Cl_2 прибавляют 1,33 ммоля II. Через 5 час. при ~ 20° и ~ 12 час. при 0° после обычной обработки фильтрата осаждают гексаном МЭ фталоил-L-валил-L-валил-D-валина (L-L-D-V), выход 66%, т. пл. 176—177° (из водн. ацетона), $[\alpha]^{28}D$ —9,8 (*c* 2,92; здесь и ниже хлф.). Аналогично получены L-L-L-V, выход 63%, т. пл. 163,5—164,5°, $[\alpha]^{30}D$ +21,6° (*c* 2,62); L-D-L-V, 88% (неочищ.), 156,5—157,5°, $[\alpha]^{26}D$ +64,2° (*c* 2,66); L-D-D-V, 59%, 158—159°, $[\alpha]^{25}D$ +53,8° (*c* 2,56); D-D-D-V, 65%, 163—164,5°, $[\alpha]^{28}D$ —21,7° (*c* 2,76); D-D-L-V, 82% (неочищ.), 176—177°, $[\alpha]^{28}D$ +9,7° (*c* 2,57); D-L-L-V, 60%, 158—159°, $[\alpha]^{25}D$ —53,0° (*c* 2,43); D-L-L-V, 89% (неочищ.) 156,5—157,5°, $[\alpha]^{26}D$ —63,2° (*c* 2,62). 3,73 ммоля D-D-D-V кипятят с 35 *мл* CH_3OH, прибавляют 7,46 ммоля $N_2H_4 \cdot H_2O$ и через 19 час. при 29° р-р упаривают в вакууме. Остаток высушивают 19 час. при 1 *мм*, прибавляют 10 *мл* 0,5 н. HCl, фильтрат упаривают в вакууме до 3 *мл*, фильтруют и упаривают досуха. Остаток обрабатывают 20 *мл* ацетона и 60 *мл* эфира (8 час. при 0°); выход хлоргидрата МЭ D-D-D-I 77%, т. пл. 226—228° (разл.; из CH_3OH-ацетона-изопропилового эфира), $[\alpha]^{22}D$ —51,2° (*c* 2,31; вода). Аналогично получены хлоргидрат МЭ L-L-L-I, выход 55%, т. пл. 225—228° (разл.), $[\alpha]^{23}D$ +48,8° (*c* 2,12; вода); хлоргидрат МЭ L-L-D-I, 55%, 220—224° (разл.), $[\alpha]^{21}D$ +16,3° (*c* 2,02; вода); хлоргидрат МЭ D-D-L-I, 71% (неочищ.), 218—222° (разл.); L-D-L-, D-L-D-, L-D-D- и D-L-L-изомеры не удалось полу-

чить в кристаллич. виде. 1,36 ммоля хлоргидрата МЭ D-D-D-I суспендируют в 11 *мл* 0,5 н. KOH и через 75 мин. (37°) промывают этилацетатом, подкисляют до pH 5, упаривают в вакууме до 2 *мл* и прибавлением 25 *мл* спирта осаждают при 0° D-D-D-**I**, выход 76%, $[\alpha]^{21}D$ +41,3° (*c* 2,82; 1 н. HCl). Аналогично получены L-L-L-I, $[\alpha]^{21}D$ —41,8° (*c* 2,69, здесь и ниже 1 н. HCl; далее т-ра 33°) L-L-Г-**I**, +2,4° (*c* 1,66); L-D-L-**I**, +39,9° (*c* 3,87); L-D-Г-**I**, +73,6° (*c* 3,30); D-D-L-**I**, —0,4° (*c* 1,77); D-L-L-I, —71,9° (*c* 3,67); D-L-D-**I**. —. С. Аваева

64642. **Карбо-*трет*-бутоксиаминокислоты и их использование в синтезах пептидов. Андерсон, Мак-Грегор** (*t*-butyloxycarbonylamino acids and their use in peptide synthesis. Anderson George W., McGregor Anne C.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 23, 6180—6183 (англ.)

Описан синтез *трет*-бутил-*n*-нитрофенилкарбоната $(CH_3)_3COCOOC_6H_4NO_2$ (I) и применение его в качестве «защиты» в синтезах сложных пептидов; при взаимодействии I с солями аминокислот сразу выделяются эфиры $(CH_3)_3COCONHCHRCOOH$ (**II**) в достаточно чистом и кристаллич. состоянии. Взаимодействие II с HBr или HCl в CH_3COOH или в диэтилфосфите (**III**) протекает в несколько минут без нагревания и приводит к отщеплению карбо-*трет*-бутилокси(кбо)-группы, которая, однако, устойчива к действию H над Pd и Na в жидком NH_3. В синтезах эфиров кбо-пептидов успешно использован новый пирофосфитный реагент — диэтилэтиленпирофосфит (**IV**). **I** получают из *n*-нитрофенилхлорформиата, прибавляя его к *трет*-бутиловому спирту (V) (1 : 1) в пиридине при 0—5°, через 3 часа (~20°) фильтрат разбавляют водой и экстрагируют эфиром, выход 72%, т. пл. 78,5—79,5° (переосажден водой из сп.). **IV** синтезирован следующим путем: к триэтиламину (VI) и **III** (1 : 1) в C_6H_6 прибавляют этиленхлорфосфит в C_6H_6 (1 : 1) (0±5°, 1 час), через 1,75 часа фильтрат разгоняют, выход 55%, т. кип. 95—97°/5 *мм*, $n^{26}D$ 1,4529. Получение кбо-глицина (VII): карбоэтоксиэтилизоцианат, **V** и **VI** (0,37 : :1:0,37 моля) нагревают 2,5 часа, через 12 час. (~ 20°) отгоняют летучие соединения, омыляют при ~ 20° 15%-ным NaOH в диоксане, подкисляют конц. HCl, экстрагируют эфиром и упаривают, выход 38%, т. пл. 89—90° [из метилэтилкетона (МЭК)], по методу А выход 77%, т. пл. 88,5—89°. Метод А. Получение кбо-L-фенилаланина: L-фенилаланин, **I**, Na_2CO_3 (1 : 1,5 : 2,5), V, и воду кипятят 30 мин., отгоняют током воздуха **V**, фильтрат подкисляют до pH 5—6 разб. HCl, промывают эфиром, подкисляют до pH 1 и экстрагируют эфиром, выход 73%, т. пл. 79—80° [из петр. эф. и этилацетата (ЭА)], $[\alpha]^{25}D$ —0,8° (*c* 4,957); лед. CH_3COOH). Ниже перечисляются название в-ва, выход в %, т. пл. в °C, $[\alpha]^{25}D$: кбо-DL-фенилаланин, 32, 144,5—145 (из эф.-петр. эф.) —; кбо-L-пролин, 55, 136—137 (из МЭК-петр. эф.), —60,2° (*c* 2,011); кбо-DL-аланин, 62, 110,5—111,5 (из петр. эф.) —; кбо-L-аланин, 55,5, 83—84 (из петр. эф.-эф.), —22,4° (*c* 2; 0,95); кбо-L-изолейцин (гемигидрат), 9,6, 49—57 (из водн. ацетона), +3,0 ± 0,5° (*c* 2,005); кбо-DL-метионин, 46, 93,5—94,5 (из ЭА-петр. эф.), —; кбо-L-метионин, масло; кбо-L-триптофан, 36, 136,5—140,5 (разл.; из ЭА-петр. эф.), —18,2° (*c* 1,978); кбо-L-тирозин, 29, 136—138 (из ЭА), +3,9 ± 0,5° (*c* 2,044); кбо-L-валин, 4, 77—79 (из петр. эф.), —5,8° (*c* 1,208). Метод Б. Получение кбо-L-лейцинмоногидрата: L-лейцин и **I** (1 : 1,25), 2 н. NaOH и **V** перемешивают при ~ 20° 29 час., из фильтрата отгоняют **V** при 35°, нейтрализуют до pH 7, отделяют L-лейцин, промывают эфиром и подкисляют до pH 1, выход 59%, т. пл. 67—72° (переосажден водой из сп.), $[\alpha]^{25}D$ —24° (*c* 2,002). Перечисляются в-во, выход в %, т. пл. в °C, $[\alpha]^{25}D$, кбо-S-бензил-L-цистеин, 16,5, 63—65 (из эф.-петр. эф.), —41,0° (*c* 0,999); кбо-DL-серин, 29, масло; кбо-лизин, 62, масло. К 0,012 моля **VII**, 0,01 моля бромгидрата этилового эфира DL-фенилаланина прибавляют 3 *мл* диэтилфосфита, 4 *мл* триметилфосфита (**VIII**) и 0,012 моля **IV**, перемешивают 5 мин. (114—116°), при охлаждении разбавляют 50 *мл* воды. Выход этилового эфира кбо-глицил-DL-фенилаланина (**IX**) 73%, т. пл. 102—103° (из ЭА-петр. эф.). Аналогично получены: этиловый эфир кбо-L-фенилаланилглицина (вместо **VIII** применен $(C_2H_5)_3N$, нагревание 15 мин. ~100°), выход 81%, т. пл. 89,5—90° (из ЭА-петр. эф.), $[\alpha]^{25}D$ —43° (*c* 2; сп.), и этиловый эфир кбо-глицил-L-фенилаланилглицина (с **VIII**, нагревание 15 мин., ~100°), выход 57%, т. пл. 98—99° (из водн. сп.), $[\alpha]^{25}D$ —10,9° (*c* 2; CH_3OH). Омылением **IX** водн. р-ром NaOH в диоксане (15 мин., ~ 20°) получен кбо-глицил-DL-фенилаланин, выход 97%, т. пл. 131,5—132,5°.

С. Давыдова

64643. **Синтез производных пептидов основных аминокислот. Баррасс, Элмор** (The synthesis of peptide derivatives of basic amino-acids. Barrass B. C., Elmore D. T.), J. Chem. Soc., 1957, July, 3134—3139 (англ.)

Приведен синтез производных пептидов основных аминокислот (**I—VI**), содержащих гуанидинную группу (см. схему, где R = *n*-$CH_3C_6H_4SO_2$). Улучшен метод

$$C_6H_5CH_2OCONH(CH_2)_nCH(NH_2)COOH\ [I] + RCl \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_5CH_2OCONH(CH_2)_nCH(NHR)COOH\ [II] + HCl;$$

$$II + \underset{CH_2NH_2}{\overset{COOR'}{|}} \xrightarrow{[(C_2H_5O)_2P]_2O} \underset{OCH_2C_6H_5}{\overset{CONH}{|}}(CH_2)_n\underset{CONHCH_2COOR'}{\overset{CHNHR}{|}}\ \ III$$

$$III\ (R' = CH_2C_6H_5) \xrightarrow{Pd\ H_2} N^+H_3(CH_2)_n\underset{CONHCH_2COO^-}{\overset{CHNHR}{|}}\ \ IV \rightarrow$$

$$\xrightarrow[Y=O\ \text{или}\ S]{NH_2C(=NH)YCH_3;\ OH^-} \underset{N^+H_2=CNH_2}{\overset{NH}{|}}(CH_2)_n\underset{CONHCH_2COO^-}{\overset{CHNHR}{|}}\ \ V$$

$$III\ (R' = C_2H_5) \xrightarrow{OH^-} \underset{OCH_2C_6H_5}{\overset{CONH}{|}}(CH_2)_n\underset{CONHCH_2COOH}{\overset{CHNHR}{|}}\ \ VI$$

(Harris, Work, Biochem., 1950, 46, 582) получения **I** ($n = 3$) взаимодействием Cu-соли аминокислоты с $ClCOOCH_2C_6H_5$ (**VII**); купелирование **II** ($n = 3$) с этиловым эфиром глицина (**VIII**) гладко проходит при использовании тетраэтилпирофосфита (**IX**). Р-р Cu-комплекса DL-орнитина (из 6 *г* монобромгидрата) обрабатывают 6 *мл* **VII** (0°, 30 мин.) в присутствии 5,6 *г* MgO, перемешивают 2 часа при 20°, осадок суспендируют в 0,9 н. HCl и разлагают H_2S, фильтрат доводят NH_3 до pH 4—5, выход **I** ($n = 3$) 91%, т. пл. 255—257° (разл.; из 50%-ного водн. сп.); L-I ($n = 3$), выход 89%, т. пл. 253—255° (разл.); $[\alpha]^{21}D$ +22,7° (*c* 2,9; в водн. ацетоне, 1 : 1, с 2 молями HCl). Также получена α-амино-γ-карбобензокси (кбз)-L-аминомасляная к-та из L-αγ-диаминомасляной к-ты, выход 62%. Смесь 1,94 *г* **I** ($n = 4$) в 15 *мл* 1,25 н. NaOH с 2 *г* *n*-толуолсульфохлорида в 15 *мл* ацетона выдерживают 20—24 часа; выход **II** ($n = 4$) 77%, т. пл. 123—124° (из бзл.); также из **I** ($n = 3$) в эфире за 6 час. получен **II** ($n = 3$), выход 93%, т. пл. 134—135, L-**II** ($n = 3$) с выходом 82% [т. пл. 120,5—121,5° (из бзл.)] и **II** ($n = 2$), выход 73%. Смесь 6,5 *г* **II** ($n = 2$) с 1,55 *г* **VIII** и 4,25 *г* **IX** в 15 *мл* диэтилгидрофосфита нагревают 2 часа при 100°, охлаждают, выливают в воду и экстрагируют этилацетатом; выход этилового эфира (ЭЭ) **III** ($n = 4$) 86%, т. пл. 103—104°. Взаимодействием **III** ($n = 4$) со спирт. NH_3 при 20° получен амид **III** ($n = 4$), выход 92%, т. пл. 164,5—165,5° (из сп.); этим путем из $NH_2CH_2COOCH_2C_6H_5 \cdot HBr$ и 1 *экв* $(CH_3)_3N$

получен бензиловый эфир (БЭ) **III** ($n = 4$), выход 92%, т. пл. 127,5—128,5° (из этилацетата и петр. эф.). По методу, описанному для ЭЭ **III** ($n = 4$), получен ЭЭ DL-формы **III** ($n = 3$), выход 80%, т. пл. 124,5—125,5° (фосфохлоридным методом, выход 32%), его L-изомер получен пирофосфитным способом с выходом 82%, т. пл. 132,5—133,5° (из этилацетата и петр. эф.), а взаимодействием рацемата со спирт. NH_3 получен амид, выход 82%, т. пл. 192—193° (из сп.); БЭ **III** ($n = 3$) получен с выходом 79%, т. пл. 132—133° (из этилацетата и петр. эф.); БЭ **III** ($n = 2$), выход 72%, т. пл. 156—157° (из этилацетата и петр. эф.). Смесь 5,17 *г* ЭЭ **III** ($n = 4$) в 20 *мл* ацетона с 20 *мл* 1 н. NaOH выдерживают 20 час. при 20°, получен DL-**VI** ($n = 4$), т. пл. 120—121° (из этилацетата-петр. эф.) (один образец дал т. пл. 140—141°, оба имеют одинаковый состав и ИК-спектр), аналогично получены DL-**VI** ($n = 3$), выход ~ 100%, т. пл. 155—156° (из этилацетата или водн. сп.), и его L-изомер, выход 79%, т. пл. 164,5—165,5° (из этилацетата и петр. эф.). Гидрогенолизом **VI** ($n = 4$) в CH_3OH с несколькими каплями CH_3COOH над PdO_2 получен с теоретич. выходом L-**IV** ($n = 4$), т. пл. 242—244° (моногидрат, разл.; из воды), $[\alpha]^{23}D$ —29,8° (*c* 2,3; 1 н. HCl); аналогично получены DL-**IV** ($n = 3$), выход 94%, т. пл. 220—222° (разл.; из водн. ацетона), и его L-изомер, выход 88%, т. пл. 205° (разл.), $[\alpha]^{22}D$ —31,4° (*c* 1,2; 1 н. HCl), из БЭ **III** ($n = 2$) получен L-**IV** ($n = 2$), выход 85%, т. пл. 219—221° (разл.; из водн. ацетона и эф.), $[\alpha]^{21}D$ —18,4° (*c* 3; 1 н. HCl), из **II** ($n = 3$) образуется α-N-тозил-DL-орнитин (**X**), выход 75%, т. пл. 212,5—213,5° (разл.; из водн. сп.-эф.). Из 206 *мг* **X** с 180 *мг* йодида S-метилизотиурония с 2 *мл* водн. NH_3 в 0,5 *мл* CH_3OH (4 дня при 20°) получен α-N-тозил-DL-аргинин (**XI**), выход 69%. Смесь 335 *мг* **IV** ($n = 4$) с 242 *мг* кислого сульфата O-метилизоурония (**XII**) в 1,65 *мл* водн. NaOH выдерживают 12 час. при ~ 20° и pH 10—11, при pH 7 выпадает **V** ($n = 4$), выход 50%, т. пл. 262—264° (разл.; из воды), $[\alpha]^{21}D$ —33,2° (*c* 1,69; 1 н. HCl); пикрат, т. пл. 184—185° (из воды). Р-цией **IV** ($n = 3$) с **XII** или S-метилизоурониййодидом в водн. NaOH при pH 10,5—114 дня получен α-N-тозил-DL-аргинилглицин, выход 82 и 71% (соответственно), т. пл. 265—266° (разл.; дигидрат из воды); аналогично получен L-изомер, выход 56%, $[\alpha]^{21}D$ —36,8° (*c* 1,28; 10%-ная H_2SO_4). 2,05 *г* **XI**, 0,52 *г* **VIII** и 2,85 *г* **IX** нагревают с диэтилгидрофосфитом (5 *мл*) 1 час при 100°, получен **V** ($n = 3$), выход 50%. ε-N-кбз-α-N-тозил-L-лизин-*n*-кбз-анилид получен из **II** ($n = 4$) и бензилового эф. *n*-аминобензойной к-ты, выход 15—38%, т. пл. 144—145°; при применении $ClCOOC_2H_5$ в тетрагидрофуране выход достигает 21%. Нагреванием 410 *мг* N-фталилглицина с 633 *мг* хлоргидрата метилового эфира δ-N-кбз-DL-орнитина, 205 *мг* $(CH_3)_3N$ и 706 *мг* **IX** в 2 *мл* диэтилгидрофосфита 105 мин. при 100° получен метиловый эфир δ-N-кбз-α-N-фталилглицил-DL-орнитина, выход 481 *мг*, т. пл. 176,5—177,5° (из водн. сп.). Л. Шахновский

64644. Образование циклических лактамов из производных диаминокислот. Баррасс, Элмор (The formation of cyclic lactams from derivatives of basic amino-acids. Barrass B. C., Elmore D. T.), J. Chem. Soc., 1957, Dec., 4830—4834 (англ.)

Циклические 3-толуол-*n*-сульфон (тозил)-амидолактамы образуются действием NH_3 или триметиламина на хлоргидраты метиловых эфиров α-N-тозил-диаминокислот и гидрированием амидов α-N-карбобензокси-(кбз)-ω-N-тозил-диаминокислот. Пептидные связи у α-N-тозил-DL-орнитилглицина и γ-амино-α-тозил-амино-L-бутирилглицина частично расщепляются р-ром NH_3 в CH_3OH или C_2H_5OH при ~ 20°. α-N-тозил-L-лизилглицин устойчив в этих условиях, но частично разлагается в жидком NH_3 при 100°. Из ε-N-кбз-α-N-тозил-L-лизина (**I**) гидрированием или гидролизом (HBr-газ в CH_3COOH) получают α-N-тозил-L-лизин (**II**) с выходом 90 и 46% соответственно, т. пл. 263—264° (разл.; из воды); хлоргидрат, т. пл. 187—188° (из сп.-эф.). α-N-тозил-L-орнитин получен (см. пред. реф.) с выходом 97%, т. пл. 212—213° (разл.; из воды). Гидрированием γ-кбз-амино-L-α-тозил-аминомасляной к-ты (**III**) в CH_3OH с CH_3COOH получают γ-амино-L-α-тозил-аминомасляную к-ту, выход 97%, т. пл. 257—259° (разл.; из воды). Этерификацией **II** получают хлоргидрат метилового эфира α-N-тозил-L-лизина (**IV**), выход 65%, т. пл. 146—147° (из сп.-эф.); аналогично получены: хлоргидрат метилового эфира α-N-тозил-L-орнитина (**V**), выход 84%, т. пл. 152—153° (из сп.-эф.), DL-**V**, т. пл. 184,5—185,5°; хлоргидрат метилового эфира γ-амино-L-α-тозил-аминомасляной к-ты, выход ~ 100%, т. пл. 199,5—200,5° (из CH_3OH-эф.). 2,5 *г* **IV** в 5 *мл* CH_3OH и 20 *мл* $CHCl_3$ обрабатывают (5 мин.) 250 *мл* $CHCl_3$, насыщ. NH_3, сгущают в вакууме, обрабатывают 100 *мл* CH_3OH, насыщ. NH_3 (~20°, 2 дня). Выход 3 тозил-амино-L-гомопиперидона-2 (**VI**) 49%, т. пл. 210—212° (из CH_3OH), $[\alpha]^{23}D$ +111,5° ±0,5° (*c* 1,15; диметилформамид). Аналогично получают 3-тозил-амино-L-пиперидон-2 (**VII**), выход 82%, т. пл. 184—185° (из CH_3OH), $[\alpha]^{24}D$ +60,5 ± 0,3° (*c* 1,8; диметилформамид), DL-**VII**, выход 80%, т. пл. 183,5—184° (из CH_3OH-петр. эф.); 3-тозил-амино-L-пирролидон-2 (**VIII**), выход 88%, т. пл. 206—207° (из CH_3OH), $[\alpha]^{23}D$ +14,6 ± 0,3° (*c* 1,27; диметилформамид). Взаимодействием 0,337 *г* **V** и 0,101 *г* триэтиламина (CH_3OH, ~ 20° 4 дня) получают **VII**, выход 75%. Р-р 1 *г* **I** и 0,1 *г* *n*-толуолсульфокислоты в 10 *мл* CH_3OH и 10 *мл* C_6H_6 перегоняют, периодически добавляя р-ритель (6 час.), сгущают в вакууме и обрабатывают этилацетатом. Выход метилового эфира **I** 90%, т. пл. 80—81° (из бзл.-петр. эф.). Аналогично получают метиловый эфир δ-N-кбз-α-N-тозил-L-орнитина (**IX**), выход 90%, т. пл. 97—98° (из эф.-петр. эф.), DL-**IX**, т. пл. 93,5—94,5° (из бзл.-петр. эф.); метиловый эфир **I**, выход 91%, т. пл. 103,5—104° (из бзл.-эф.-петр. эф.). Из метилового эф. **I** (C_2H_5OH, насыщ. NH_3, ~20°, 2 дня) получают амид ε-N-кбз-α-тозил-L-лизина (**X**), выход 79%, т. пл. 157—158° (из сп. или диоксана-петр. эф.), аналогично получают амид δ-N-кбз-α-N-тозил-L-орнитина (**XI**), выход 100%, т. пл. 135—136° (из пропанола), DL-**XI**, т. пл. 143—144° (из ацетона-петр. эф.); амид **III**, выход 92%, т. пл. 165—166° (из этилацетата-петр. эф.). Восстановлением **X** [PdO, CH_3OH + CH_3COOH (следы)] получают **VI**, выход 7%, аналогично получают **VII**, выход ~ 100%, **VIII**, выход ~ 100%. Приведены ИК-спектры **VI**, **VII** и **VIII**.

С. Коваленко

64645. Исследование структуры белков. Сообщение V. Ступенчатая деградация полипептидных цепей, начиная с N-концевой аминокислоты. Скарсо, Скоффоне, Киллемми (Indagini sulla struttura delle proteine. Nota V. Degradazione progressiva di catene polipeptidiche a partire dallo amminoacido N-terminale. Scarso Luciano, Scoffone Ernesto, Chillemi Doroteo), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 12, 1348—1355 (итал.)

Показано, что метод ступенчатой дегидратации полипептидной цепи путем восстановления и лактамизации N-(2,4-динитрофенил)-пептидов (см. сообщение IV, РЖХим, 1958, 54141) применим к различным пептидам и белкам. К $5{,}4 \cdot 10^{-5}$ моля N-(2,4-динитрофенил)-пептида (**I**) (Sanger F., Biochem. J., 1945, 39, 507) в 2 *мл* спирта прибавляют 2 *мл* р-ра $(NH_4)_2S$, приготовленного насыщением H_2S 8 н. р-ра NH_3, нагревают в закрытом сосуде 6 час. при 37°, разбавляют спиртом до ~ 50 *мл* и подкисляют 6 н. HCl до pH 2,2. Для лактамизации полученный р-р нагревают в закрытом сосуде 6 час. при 37°, образующийся 3-за-

смещ. 7-нитро-3,4-дигидро-2-оксихиноксалин (II) определяют хроматографич. и спектрофотометрич. методами. Для отщепления второй аминокислоты вышеуказанный спирт. р-р (после лактамизации) упаривают в вакууме до небольшого объема, II извлекают этилацетатом, водн р-р нейтрализуют NaOH, добавляют $NaHCO_3$ до конц-ии ~7% и затем 0,2 *г* 2,4-динитрофторбензола в 10 *мл* ацетона, перемешивают 3 часа при ~20°, упаривают в вакууме, остаток извлекают эфиром, подкисляют 1 н. HCl до pH 1 и этилацетатом извлекают I, который очищают хроматографией на целите 545 [вымывание смесью $CHCl_3$, насыщ. фосфатным буфером (pH 7,25) и $CH_3COC_2H_5$, 25 : 75, об.]. Дальнейшие операции проводят, как описано выше. Для I, приведенных ниже, получены следующие результаты (даны пептид, выход в % II, считая на I): глицилглицин (III), 51; глициллейцин, 56; глицилтриптофан, 57; лейцилглицин, 81; глицилглицилглицин, 50 (60% III); лейцилглицилглицин, 86,5 (87% III). В случае белков (восстановление и лактамизация соответственно 10 и 24 часа) получены следующие данные (приведены белок, N-концевая аминокислота, число молей II на 1 моль белка): лизоцим, лизин, —; α-трипсин, изолейцин, 0,71; серальбумин быка, аспарагиновая к-та, 0,75. Повторная деградация подтверждает известные данные о том, что валин и треонин являются соответственно вторыми от конца цепи аминокислотами лизоцима и серальбумина (Schoeder W. A., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 5118). С. Завьялов

64646. **Синтез пептидов, родственных грамицидину С. II. Декапептид, содержащий остатки D-тирозина вместо остатков D-фенилаланина. Эрлангер, Керран, Коковский** (Synthesis of peptides related to gramicidin S. II. The decapeptide containing D-tyrosine residues in place of D-phenylalanine. Erlanger Bernard F., Curran William V., Kokowsky Nicholas), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 5, 1128—1131 (англ.)

Синтезирован L-валил-L-орнитил-L-лейцил-D-тирозил-L-пролил-L-валил-L-орнитил-L-лейцил- D-тирозил- L-пролин (I) — ациклич. аналог грамицидина С. По описанному методу (РЖХим, 1955, 37426), из D-тирозина (II) получен хлоргидрат бензилового эфира (БЭ) II, выход 60%, т. пл. 200°, $[\alpha]^{25}D$ +20,8 (*c* 0,5; 0,1 н. HCl). К 71 ммолю карбобензокси (кбз)-L-лейцина в 100 *мл* тетрагидрофурана (ТГФ) и 71 ммолю $N(C_4H_9)_3$ прибавляют при 0° 71 ммоль $ClCOOC_4H_9$-*изо* и через 30 мин. (0°) 59,2 ммоля хлоргидрата этилового эфира (ЭЭ) II и 59 ммолей $N(C_4H_9)_3$ в 100 *мл* ТГФ. Через ~12 час. (при т-ре ~20°) р-р упаривают в вакууме, прибавляют воду и экстрагируют этилацетатом ЭЭ кбз-L-лейцил-D-тирозина (ЭЭ III), выход 82,5%, т. пл. 122—123,5° (из этилацетата-петр. эф.), $[\alpha]^{25}D$ +29,7 (*c* 1; CH_3OH). Аналогично из хлоргидрата БЭ II получен БЭ III, выход 80%, т. пл. 151,5—153° (из этилацетата-петр. эф.), $[\alpha]^{25}D$ +5,1 (*c* 0,5; CH_3OH). 17,5 ммоля ЭЭ III в 60 *мл* CH_3OH кипятят 1 час с 438 ммолями $N_2H_4 \cdot H_2O$; выход гидразида III 87%, т. пл. 208—209° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ +11,35° (*c* 0,5; CH_3OH). 10,9 ммоля ЭЭ III в 150 *мл* CH_3OH и 5,5 *мл* 2 н. HCl гидрируют над Pd-чернью; р-р упаривают в вакууме, остаток растворяют в CH_3OH и упаривают в вакууме, выход хлоргидрата ЭЭ L-лейцил-D-тирозина (хлоргидрат IV) 92%, т. пл. 205—207° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{25}D$ +18,3 (*c* 2; CH_3OH). К р-ру 20,3 ммоля гидразида III в 73 *мл* лед. CH_3COOH, 15 *мл* 5 н. HCl и 230 *мл* воды при 0° прибавляют конц. р-р 21 ммоля $NaNO_2$, азид III экстрагируют этилацетатом и обрабатывают р-ром 26 ммолей метилового эфира (МЭ) L-пролина (48 час. при охлаждении). Получают МЭ кбз-L-лейцил-D-тирозил-L-пролина, который без очистки гидрируют в CH_3OH + HCl над Pd-чернью, выход хлоргидрата МЭ L-лейцил-D-тирозил-L-пролина (хлоргидрат V) 4,2 *г*, т. пл. 239—241° (разл.; из сп.-эф.), $[\alpha]^{21}D$ —51,0 (*c* 2; CH_3OH). Аналогично 20,2 ммоля гидразида кбз-L-валил-*n*-тозил-L-орнитина превращают в азид и р-цией с IV (~12 час. при охлаждении и 4 часа при т-ре ~20°) получают ЭЭ кбз-L-валил- *n*-тозил- L-орнитил- L-лейцил- D-тирозина (ЭЭ VI), выход 65%, т. пл. 182—185,5°, $[\alpha]^{25}D$ —17,0° (*c* 1; CH_3OH). 11,9 ммоля ЭЭ VI в 98 *мл* CH_3OH кипятят 1 час с 35,7 ммоля $N_2H_4 \cdot H_2O$; выход гидразида VI 90%, т. пл. 236—239° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ —27,6° (*c* 1; CH_3OH + 0,1 н. HCl + CH_3COOH, 3 : 1 : 1). Аналогично из гидразида кбз-L-валил-*n*-тозил-L-орнитина и L-V (~12 час. при охлаждении и 48 час. при т-ре ~20°) получают МЭ кбз-L-валил-*n*-тозил-L-орнитил-L-лейцил-D-тирозил-L-пролина, выход 40%, т. пл. 154—156° (из водн. *изо*-C_3H_7OH), $[\alpha]^{25}D$ —56,0° (*c* 2; CH_3OH), гидрированием 6,62 молей которого в 150 *мл* CH_3OH + 6 *мл* 1 н. HCl над Pd-чернью получают хлоргидрат МЭ L-валил- *n*-тозил- L-орнитил- L-лейцил-D-тирозил-L-пролина (хлоргидрат VII), выход 94%, $[\alpha]^{25}D$ —52,1° (*c* 0,01; 0,01 н. HCl). 7,73 ммоля L-кбз-пролина в 30 *мл* ТГФ и 7,73 ммоля $N(C_4H_9)_3$ превращают действием 7,73 ммоля $ClCOOC_4H_9$-*изо* в смешанный ангидрид, к которому при 0° прибавляют р-р VII в ТГФ (получен из 6,45 ммоля хлоргидрата VII действием $NaHCO_3$ и экстрагирован этилацетатом). Через ~12 час. при 0° и 4 часа при т-ре ~20° р-р упаривают в вакууме, осаждают водой и экстрагируют этилацетатом МЭ кбз-L-пролил-L-валил-*n*-тозил-L-орнитил- L-лейцил- D-тирозил-L-пролина, выход 72%, т. пл. 199—201° (из водн. сп.), $[\alpha]^{20}D$ —84,0° (*c* 0,5; CH_3OH). Последний гидрированием в CH_3OH + HCl над Pd-чернью превращают в хлоргидрат МЭ L-пролил-L-валил-*n*-тозил-L-орнитил-L-лейцил-D-тирозил-L-пролина (VIII), выход 86%, т. пл. 210—213° (из CH_3OH и этилацетата), $[\alpha]^{25}D$ —83,0° (*c* 0,5; 0,01 н. HCl). Из 3,58 ммоля гидразида VI и 3,58 ммоля VIII (как при получении ЭЭ VI) получают МЭ кбз-L-валил-*n*-тозил-L-орнитил-L-лейцил-D-тирозил-L-пролил-L-валил-*n*-тозил-L-орнитил-L-лейцил-D-тирозил-L-пролина (МЭ IX), который очищают хроматографией на Al_2O_3 в $CHCl_3$ + CH_3OH от 0,1 до 25%; выход 10,8%, т. пл. 218—220° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ —112° (*c* 0,5; CH_3OH). 0,25 ммоля IX обрабатывают 1,3 *мл* 1 н. NaOH и 1,5 *мл* воды (5 час. при 37°), подкисляют до pH 7,5, центрифугированием отделяют непрореагировавший МЭ IX; из водн. р-ра при pH 2 осаждают IX, выход 81%; очищен адсорбцией на флорисиле из р-ра в $CHCl_3$ + 30% CH_3OH; т. пл. 230—235° (разл.), $[\alpha]^{25}D$ —113,4° (*c* 0,5; CH_3OH). 0,061 ммоля IX восстанавливают в 20 *мл* жидкого NH_3, ~60 *мг* Na, упаривают и остаток растворяют в воде и при pH 1 этилацетатом экстрагируют трихлоргидрат I, который очищают через пикрат: $[\alpha]D$ —143 ± 10° (*c* 0,03; 70%-ный сп.) λмакс. в 70%-ном спирте 278 *мμ* (εмакс 2980). Сообщение I см. РЖХим, 1955, 11780. С. Аваева

64647. **Нуклеотиды. Часть XLIII. Применение производных цианамида в синтезе пирофосфатов. Синтез P′-аденозин-5′,P²-уридин-5′-пирофосфата и цитидин-5′-пирофосфата. Кеннер, Рис, Тодд** (Nucleotides. Part XLIII. The use of cyanamide derivatives in pyrophosphate synthesis. Synthesis of P¹-adenosine-5′ P²-uridine-5′ pyrophosphate and of cytidine-5′ pyrophosphate. Kenner G. W., Reese C. B., Todd Alexander), J. Chem. Soc., 1958, Febr., 546—551 (англ.)

Предложен метод синтеза пирофосфатов из фосфатов в присутствии диметилцианамида (I) или цианамида (II) в водн. среде. Получены P′-аденозин-5′, P²-уридин-5′-пирофосфат (III) из аденозин-5′-фосфата (IV) и уридин-5′-фосфата (V) и из цитидин-5′-фосфата (VI) — цитидин-5′-пирофосфат (VII). III получают также «фосфохлоридным» и «карбодиимидным» мето-

дами. В качестве побочных продуктов образуются симметричные P^1P^2-диалкилпирофосфаты. Нагревают 69,4 *мг* IV и 64,8 *мг* V в 2 *мл* воды (содержащей 5% пиридина) и 4 *мл* I 13 час. при 92°; упаривают в вакууме, растворяют в 30 *мл* воды, пропускают через дауекс-2 (Cl′-форма), промывают водой, 0,003 н. HCl, 0,005 н. HCl [выделение P^1P^2-диаденозин-5′-пирофосфата (VIII)], 0,01 н. HCl (выделение III) и 0,035 н. HCl [выделение P^1P^1-диуридин-5′-пирофосфата (IX)]. Р-ры пирофосфатов нейтрализуют LiOH, концентрируют в вакууме до 1 *мл* и смесью ацетон-спирт (85 : 15) выделяют 6 *мг* Li-VIII, 22,7 *мг* Li-III и 6,3 *мг* Li-IX. Аналогично получают 18,4 *мг* Li-соли III, 9,4 *мг* VIII и 9,3 *мг* IX в присутствии 3 *г* II (75°, 12 час.). Р-р 69,4 *мг* IV и 64,8 *мг* V в 1 *мл* воды, 10 *мл* пиридина и 2 *мл* дициклогексилкарбодиимида встряхивают (40 час.) и выливают в холодную воду; фильтрат упаривают до 20 *мл* и аналогично выделяют 34,1 *мг* Li-соли III, 16,2 *мг* VIII и 16,7 *мг* IX. 1,02 *г* 2′,3′-O-изопропилиденаденозин-5′-дибензилфосфата и 8,5 *мл* 4-метилморфолина (X) нагревают 1 час при 100°, упариванием в вакууме с C_6H_6 получают морфолиниевую соль 2′,3′-O-изопропилиденаденозин-5′-бензилфосфата (XI). К р-ру 0,789 *г* 2′,3′-O-изопропилиденуридин-5′-бензилфосфита в 6 *мл* C_6H_6 и 0,5 *мл* CH_3CN добавляют 0,24 *г* N-хлорсукцинимида (XII), через 2 часа вносят при перемешивании XI в 20 *мл* C_6H_6 и 6 *мл* CH_3CN, перемешивают 2 часа, фильтрат упаривают (~ 20°), добавляют 30 *мл* метилэтилкетона и 0,8 *г* сухого KSCN, кипятят (100°, 3 часа) и осадок, промытый ацетоном, растворяют в 0,143 н. HCl (21 *мл*), через 24 часа (~ 20°) добавляют р-р $Ba(OH)_2$ до pH 5, 0,6 *г* $BaBr_2$ и 180 *мл* спирта. Осадок (0,57 *г*) растворяют в воде, пропускают через дауекс-2 (Cl′-форма), промывают 0,01 н. HCl, выделяют 0,125 *г* Li-соли VIII и 0,032 н. HCl выделяют 0,175 *г* Li-соли III. Р-р 0,724 *г* 5′-дезокси-5′-йод-2′,3′-O-изопропилиденуридина и 0,686 *г* Ag-соли дибензилфосфата (XIII) в 16 *мл* C_6H_6 кипятят 30 мин., фильтрат упаривают, остаток нагревают (100°, 1 час) с 8 *мл* X; морфолиниевую соль растворяют в 20 *мл* C_6H_6 и 14 *мл* CH_3CN и добавляют к р-ру фосфохлорида, полученному из 0,847 *г* 2′,3′-O-изопропилиденаденозин-5′-бензилфосфита и 0,245 *г* XII в 10 *мл* C_6H_6 и 1 *мл* CH_3CN. Дебензилируют (NH_4SCN, 2 часа) в метилэтилкетоне, пропускают через дауекс-2, промыванием 0,008 н. HCl и 0,01 н. HCl выделяют 0,045 *г* Li-соли V и VIII. Li-соли III (0,129 *г*) и IX (0,052 *г*) выделяют после вымывания 0,03 н. HCl и 0,04 н. HCl (0,05 *M* в LiCl). Выход VIII и IX увеличивается, если в р-цию вводят 0,724 *г* XIII (90 мин.) и дебензилирование проводят в CH_3CN (20 *мл*). 0,035 *г* Li-соли III растворяют в 5 *мл* воды, пропускают через дауекс-50 (OH′-форма), промывают 25 *мл* воды, фильтрат лиофилизируют и выделяют III. Его идентифицируют электрофоретически. 1 *мг* Li-соли III нагревают (100°, 1 час) с 0,1 н. HCl, хроматографируют на бумаге в системе: *н*-C_4H_9OH-CH_3COOH-H_2O (5 : 2 : 3); обнаруживают III (R_f 0,06), V (R_f 0,18) и аденин (R_f 0,61). 65 *мг* VI и 75 *мг* бензилфосфата в 1,5 *мл* 5%-ного водн. пиридина и 4 *мл* I нагревают 16 час. при 110—115°, упаривают в вакууме и гидрируют в р-ре 10 *мл* 50%-ного спирта и 0,1 *мл* лед. CH_3COOH над 25 *мг* PdO_2 и 25 *мг* 10%-ного Pd/C. Фильтрат пропускают через дауекс-2 (Cl′-форма) и промывают водой и HCl возрастающей конц-ии. VII выделяют из элюата 0,003 н. HCl, к которому добавляют LiOH до pH 7, упаривают до 3 *мл*, добавляют 85 *мл* ацетона и 15 *мл* спирта. Выход Li-соли VII 37%. VII выделяют из Li-соли пропусканием через дауекс-50. Часть XLII см. РЖХим, 1958, 46968. З. Шабарова

64648. Строение и биологическая активность гипоглицина. Ропп, Ван-Метер, Ренцо, Мак-Кернс, Пидэкс, Белл, Уллмэн, Сэфир, Фэншейв, Дэвис (The structure and biological activities of hypoglycin. Ropp R. S., Van Meter J. C., Renzo E. C. De, McKerns W., Pidacks C., Bell P. H., Ullman E. F., Safir S. R., Fanshawe W. J., Davis S. B.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 4, 1004—1005 (англ.)

Предложена структурная ф-ла для гипоглицина («гипоглицин А») (см. РЖХимБх, 1957, 24158) $CH_2{=}\overline{C\,CH_2\,CH}CH_2CH(NH_3^+)COO^-$ (I), $[\alpha]^{25}D$ +10,3° (*c* 1,55; вода). При ацетилировании I действием кетена или $(CH_3CO)_2O$ в CH_3COOH образуются N-ацетилгипоглицин (II), т. пл. 92,5—95,5°, $[\alpha]^{25}D$ +28,5° (*c* 1,44; ацетон), и *изо*-II (по-видимому, эпимер), т. пл. 120—121°, $[\alpha]^{25}D$ —0,08° (*c* 5,3; ацетон). При обработке кетеном II превращается в *изо*-II. Судя по отношению к действию оксидаз аминокислот, I имеет L-конфигурацию. При гидрировании I с PtO_2 в CH_3OH образуются (в соотношении соответственно 1 : 3,5 : 10) 2-аминогептановая, 2-амино-4-метилгексановая и α-амино-β-(2-метилциклопропил-1)-пропионовая к-ты (III). В дозах 100 *мг/кг* I, II и *изо*-II вызывают у крыс заметную гипогликемию, но по деталям действия отличаются от инсулина; продукты гидрирования неактивны. Приведены данные ИК-спектров I и III и спектра ядерного магнитного резонанса I. Д. Чернышева

64649. Выделение и идентификация 5-оксипиперидинкарбоновой-2 кислоты из *Leucaena glauca* Benth. Хегарти (The isolation and identification of 5-hydroxypiperidine-2-carboxylic acid from *Leucaena glauca* Benth. Hegarty M. P.), Austral. J. Chem., 1957, **10**, № 4, 484—488 (англ.)

Спиртовый экстракт (80%-ный сп.) 2 *кг* листьев *L. glauca* упаривают, растворяют в воде и для отделения нейтр. и кислых примесей очищают на катионите цеокарб 215 (H^+-форма), из полученной смеси аминокислот с помощью смолы цеокарб 216 (H^+-форма) и последующим хроматографированием на целлюлозе выделяют 5-оксипиперидинкарбоновую-2 к-ту (I), выход 0,063 *г*, т. разл. 260° (из водн. ацетона), $[\alpha]^{25}D$ —10,1. I получена также синтетически. 1 *г* 5-оксипиколиновой к-ты (II), т. пл. моногидрата 270—272° (разл.), в 50 *мл* дистил. воды и 7 *мл* 1 н. HCl гидрируют 15 час. над 0,05 *г* PtO_2 при 2 *ат*, хроматографированием аминокислот на целлюлозе в р-рителе спирт-CH_3COOH-вода (90 : 2 : 8) выделяют 0,452 *г* DL-пипеколиновой к-ты (III), т. пл. 265—266° (разл.; из водн. ацетона), R_f 0,22, и смесь диастереоизомеров I: DL-I и DL-*алло*-I (R_f 0,42, 0,38), т. пл. 232—235° (из водн. CH_3OH). DL-I выделена хроматографированием смеси на бумаге в коллидине-лутидине; по хроматограмме идентична природной I. DL-*алло*-I получена при перекристаллизации смеси из водн. спирта, т. пл. 236—237°. При восстановлении II в среде разб. NH_4OH (pH 12) III не образуется. Е. Цветков

64650. Изучение эфирного масла *Artemisia annua* L. III. Обсуждение строения артемизиакетона. Такэмото, Накадзима (Takemoto Tsunematsu, Nakajima Tadashi), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, **77**, № 12, 1339—1344 (японск.; рез. англ.)

Доказано, что кетонная фракция *Artemisia annua* L. (КФ) состоит из артемизиакетона (I), который является 2,5,5-триметилгептадиен-2,6-оном-4, и что в КФ нет *изо*-I. При обработке I семикарбазидом получают семикарбазон I, для которого возможна циклич. форма (II R = CH=CH_2) и семикарбазидное производное $(CH_3)_2C(NHNHCONH_2)CH_2COC(CH_3)_2CH{=}CH_2$ (III). Последнее с HNO_2 дает нитрозопроизводное $(CH_3)_2C$-$(NNONHCONH_2)CH_2COC(CH_3)_2CH{=}CH_2$ (IV), которое при обработке 25%-ным водн. KOH (100°) превращает-

ся в I. Из II при нагревании с фталевым ангидридом в воде получают I, а при озонолизе — ацетон. При озонолизе I образуется ацетон и HCOOH. **I** не реагирует с разб. H_2SO_4 в спирте. К 14 *г* КФ, т. кип. 61°/7 *мм*, $n^{25}D$ 1,4631, d_4^{25} 0,848, добавляют 11 *г* $NH_2NHCONH_2 \cdot$ ·HCl и 13 *г* CH_3COONa в 23 *мл* воды, прибавляют спирт и оставляют на 2 недели при 20°. Затем добавляют водн. H_2SO_4 и эфиром экстрагируют 4,6 *г* **II**, т. пл. 96—97° (из разб. CH_3OH); из водн. слоя (ВС) после упаривания в вакууме и обработки Na_2CO_3 получают гидрат III, т. пл. 68—75°; **III**, т. пл. 101—103°. Из р-ра **III** в 2%-ной H_2SO_4 при добавлении конц. $NaNO_2$ получают IV, т. пл. 160° (разл.) Это же в-во получают при действии $NaNO_2$ на ВС. Таким образом определено, что из КФ и I, т. кип. 64—65°/9 *мм*, $n^{15}D$ 1,4706, d_4^{15} 0,875, в описанных выше условиях получается 53—60% **II** и 22—32% IV, а при предварительном 1-часовом нагревании I с семикарбазидом до 100° получается 77—78% II и 4—10% III. Приведены кривые УФ- и ИК-спектров КФ и I, полученного из **II** и **IV**, ИК-спектр **IV** и УФ-спектр **II**. Сообщение 2 см. РЖХим, 1958, 61063.

Н. Швецов

64651. **Изучение эфирного масла** *Artemisia annua* L. **IV. Относительно дегидроартемизиакетона. Такэмото, Накадзима** (Takemoto Tsunematsu, Nakajima Tadashi), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, **77**, № 12, 1344—1347 (японск.; рез. англ.)

Гидрирование артемизиакетона (**I**) над Pt из PtO_2 в CH_3OH приводит к образованию дигидро-**I**, который является 2,5,5-триметилгептен-2-оном-4 (**II**). При озонолизе **II** образуется ацетон. При обработке **II** $NH_2NHCONH_2$ получают семикарбазон **II** (**III**) (возможно циклич. строение, см. ф-лу **II** в пред. реф., где $R = C_2H_5$) и семикарбазид $(CH_3)_2C(NHNHCONH_2)$-$CH_2COC(CH_3)_2C_2H_5$ (**IV**), который превращают в нитрозопроизводное $(CH_3)_2C(NNONHCONH_2)CH_2COC(CH_3)_2$-$C_2H_5$ (**V**). **III** и **IV** получают также при гидрировании семикарбазона **I** и $(CH_3)_2C(NHNHCONH_2)CHCOC(CH_3)_2$-$CH{=}CH_2$ (**VI**) (см. пред. реф.). **Из III действием фталевого ангидрида получают II.** Гидрируют 30,8 *г* **I** в 30 *мл* CH_3OH над Pt из 0,1 *г* PtO_2 4 часа, получают 30 *г* II, т. кип. 181,5—183°. К 5 *г* **II** добавляют 4 *г* $NH_2NHCONH_2 \cdot HCl$ с 4,8 *г* CH_3COONa в 15 *мл* воды и после добавления спирта (1 час. кипячения и 1 неделя стояния при 20°) добавляют водн. H_2SO_4 и экстрагируют эфиром 1,5 *г* **III**, т. пл. 105—107° (из разб. CH_3OH). Из водн. слоя при обработке Na_2CO_3 выделяют 0,4 *г* **IV**, т. пл. 124—126° (из разб. CH_3OH); **V**, т. пл. 163° (разл.). При гидрировании 6,3 *г* семикарбазона **I** в 30 *мл* CH_3OH над Pt из 30 *мг* PtO_2 (1 час) получают 5,9 *г* **III**. Из 450 *мг* **VI** аналогично получают 400 *мг* **IV**. Приведены $\lambda_{макс}$ в УФ-спектре **III**. Кривая ИК-спектра II.

Н. Швецов

64652. **Реакции в ряду хлорофилла. Сообщение 5. Превращения форбидов и хлоринов при введении комплексообразующих металлов. Штрелль, Цутер** (Reaktionen in der Chlorophyllreihe. V. Mitteilung. Veränderungen von Phorbiden und Chlorinen durch komplexbildende Metalle. Strell Martin, Zuther Franz), Liebigs Ann. Chem., 1958, **612**, № 1-3, 264—271 (нем.)

В процессе введения Cu^{2+}, Fe^{2+} или Zn^{2+} (в виде их ацетатов) в метиловый эфир феофорбида А (I) в среде лед. CH_3COOH (100°, 2 мин.) при доступе воздуха образуются Cu-, Fe- и Zn-производные (соответственно, II, III, IV) 10-окси- или 10-ацетоксифеофорбида А. После удаления металлов действием конц. HCl в среде кристаллизующиеся из эфира и не плавящиеся до 350°. лед. CH_3COOH (70°, 5 мин.) и фракционирования полученных смесей посредством HCl разной конц-ии из **II** выделено ~ 80% 10-окси- или 10-ацетоксифеофорбида А (соответственно **V**, **VI**) и ~ 20% феофорбида А (**VII**); из **III** ~ 95% **V** или **VI** и ~ 2% феопорфирина A_5; из **IV** ~ 100% **V**. После щел. гидролиза II—IV во всех случаях выделен «неустойчивый хлорин 7». При введении металлов в I с одновременным омылением [100 *мг* I в 10 *мл* ацетона + 100 *мг* $(CH_3COO)_2Cu$ или $FeSO_4$ в 10—15 *мл* CH_3OH + 30—40 *мл* 30%-ного метанольного р-ра KOH, кипячение 2 мин.] окисления при $C_{(10)}$ не происходит; из Cu-производного выделено ~ 80% 2,α-оксимезоизохлорина E_4 (**VIII**) и 20% 2,α-оксимезохлорина E_4 (**IX**); из Fe-производного выделено ~ 50% 2,α-оксимезопирофеофорбида А (**X**), ~ 30% **VIII**, ~ **15%** родопорфирина и ~ 0,3% неисследованного порфирина. В опытах с $(CH_3COO)_2Zn$ комплексообразование не наблюдалось; из продуктов р-ции выделено ~ 50% смеси хлорина E_6 (**XI**) с хлорином E_4, ~ 40% **IX** и ~ 10% **X**. Отщепление COOH-группы при $C_{(6)}$ в мягких условиях щел. гидролиза подтверждено опытами введения Fe и Cu в **XI** (200 *мг* XI в 30%-ном метанольном р-ре KOH + 200 *мг* $FeSO_4$ или $(CH_3COO)_2Cu$, 100°, 2 мин.); после удаления металлов из Fe-производного выделено ~ 50% **VIII**, ~ 30% **X** и ~ 20% 2,α-оксимезохлорина E_6 (**XII**); из Cu-производного ~ 45% **VIII**, ~ 35% **X** и ~ 12% **XII**. При омылении **VII** в присутствии солей металлов $CH_2{=}CH$-группа при $C_{(2)}$ подвергается окислению и наряду с пирофеофорбидом А образуется **X**. Индивидуальные комплексные соединения **XI** с Cu и Fe удалось получить, исходя из триметилового эфира **XI**: 200 *мг* его растворяют в лед. CH_3COOH, прибавляют немного NaCl и ацетат Fe или Cu и нагревают (100°, 5 мин.); при встряхивании эфирных р-ров полученных кристаллич. пигментов с NaOH, связанный Cl замещается OH-группой. Na-соли этих комплексов являются водорастворимыми «хлорофиллинами». После омыления и отщепления металлов в обоих случаях выделены ~ 95% **XI** и ~ 5% **XII**. Все производные, выделенные из комплексов, идентифицированы спектроскопически. Сообщение 4 см. РЖХим, 1957, 39034.

Р. Топштейн

64653. **К изучению катехиновых дубителей. Фрёйденберг, Алонсо-де-Лама** (Zur Kenntnis der Catechin-Gerbstoffe. Freudenberg Karl, Alonso de Lama Jose M.), Liebigs Ann. Chem., 1958, **612**, № 1-3, 78—93 (нем.)

Повторный обзор оксифлаванов (см. также РЖХим, 1958, 43357) подтвердил, что наибольшая способность катехинов (**I**) к самоконденсации наблюдается при наличии 2 OH-групп у $C_{(7)}$ и $C_{(4')}$. Р-ция идет по типу конденсации $C_6H_5CH_2OH$ или $C_6H_5CH_2Cl$ с резорцином (РЦ), которая может сопровождаться внутримолекулярной перегруппировкой монобензилового эфира РЦ (**II**) с образованием С-бензил-РЦ. В р-циях **I** $C_{(2)}$ конденсируется с $C_{(6)}$ или $C_{(8)}$ следующей молекулы; если блокировать эти атомы метилированием или хлорированием, конденсации не наблюдается. Это доказано опытами с синтезированными 7,4′-диацетокси-6,8-дихлор-, 5,7-диокси-4′-метокси-6,8-диметил- и 5,7,4′-триацетокси-6,8-дихлор-, 5,7-диокси-4′-метокси-6,8-диметил- и 5,7,4′-триацетокси-6,8-диметилфлаванами (соответственно, **III**, **IV** и **V**). Синтезирован ряд солей флавилия. Дана предполагаемая ф-ла димерного катехина, выделенного в виде кристаллич. ацетата (**VI**) и относящегося к ряду природных дубителей типа квебрахо. Действием 3 *г* Ag_2O на 2,2 *г* монобензоата **I** + 2,5 *г* $C_6H_5CH_2J$ в $HCON(CH_3)_2$ (Helferich B., Klein W., Liebigs Ann. Chem., **1926**, **450**, 219) с последующим извлече-

нием $CHCl_3$ получают бензоат **II**, выход 1 *г*, т. пл. 82—83° (из сп.); омылением 7 *г* его спирт. р-ром 1,5 *г* KOH (~ 20°, 8 час.) получен **II**, выход 4 *г*, т. кип. 140—150°/0,3 *мм*, т. пл. 52° (из петр. эф.), при нагревании с конц. HCl образуется 4-бензил-РЦ, т. пл. 78—79°, т. кип. 160—165°/0,2 *мм*. Бензоилированием крезорцина (4-метилрезорцин, **VII**) получен 1-метил-2-окси-4-бензоилоксибензол, выход 20—25%, т. пл. 118—119° (из лигр.), превращенный (с $C_6H_5CH_2J$ в 1-метил-2-бензилокси-4-бензоилоксибензол, выход 70%, т. пл. 77—78° (из сп.), и далее (как **II**) в 1-метил-2-бензилокси-4-оксибензол (**VIII**), выход 65%, т. кип. 130—135°/0,05 *мм*, т. пл. 49° (из петр. эф.). Конденсацией **VII** с C_6H_5CN получен 2,4-диокси-5-метилбензофенон, выход 47%, т. пл. 141—142° (из бзл.). Метилированием **II** [$(CH_3)_2SO_4$] получен 1-метокси-3-бензилоксибензол (**IX**), выход 75%, т. кип. 120—125°/0,2 *мм*. Из 2 *г* монобензоата РЦ и 2,6 *г* вератрилбромида получен (как **II**) 1-окси-3-(2′,4′-диметоксибензилокси)-бензол (**X**), выход 0,3 *г*, т. кип. 180—190°/0,1 *мм*, т. пл. 140° (из сп.). В 5 н. спирт. р-ре HCl перегруппировка **II**, **VIII** и **IX** начинается после кипячения (1—2 часа; медленнее всего она идет у **IX**); для **X** она хорошо выражена на холоду уже через 2 мин. Гидрированием 4-оксифлаванона над PtO_2 получен 4-оксифлаван, т. пл. 143—144°; ацетат, т. пл. 96—97° (из CH_3OH), являющийся, по-видимому, диастереоизомером полученного ранее (с Al-амальгамой, т. пл. 119°). Синтез 5,7-диацетоксикумарина (**XI**) по Гаттерману улучшен нагреванием реакционной смеси (155—160°, 5—6 час.); выход **XI** 5,6 *г* (из 5 *г* флороглюцинальдегида), т. пл. 139—140°; из **XI** получен 5,7-диоксикумарин (**XII**), т. пл. 285° (разл.). Метилирование **XII** в тетрагидрофуране (CH_2N_2) с последующим хроматографированием из $CHCl_3$ на Al_2O_3 приводит к 5,7-диметоксикумарину (лиметин, цитроптен), т. пл. 143—145° (из сп.). Смесь 1,8 *г* **XII**, 1,8 *г* $ZnCl_2$ и 10 *мл* $POCl_3$ нагревают (100°, 40 мин.), прибавляют 1,2 *мл* анизола, нагревают еще 2 часа, выливают в воду, осадок кипятят дважды с 20%-ной $HClO_4$, из фильтратов выпадает 0,4 *г* перхлората 5,7-диокси-4′-метоксифлавилия, т. разл. ~ 280° (из лед. CH_3COOH + $HClO_4$), R_f 0,89; гидрированием 0,3 *г* его над PtO_2 с последующим ацетилированием получают 0,12 *г* 5,7-диацетокси-4′-метоксифлавана, т. пл. 121° (из CH_3OH), омыление которого (0,26 *г* + 1 *г* CH_3COOK в 15 *мл* CH_3OH, кипячение 7 час. в атмосфере N_2) приводит к 5,7-диокси-4′-метоксифлавану, выход 0,14 *г*, т. пл. 185° (из CH_3OH-воды; 2 : 3). Улучшен синтез 3,5-диметилфлороглюцина (**XIII**) из тринитро-*м*-ксилола, выход 30%, после возгонки т. пл. 163° (из ксилола). Из **XIII** и $Zn(CN)_2$ получен 3,5-диметилфлороглюцинальдегид (**XIV**), т. пл. 240° (разл.; из сп. или этилацетата); оксим, выход почти колич., т. пл. 193° (из CH_3OH-воды; 1 : 1); 2,4-динитрофенилгидразон, т. разл. 300° (из абс. сп.-лед. CH_3COOH). При обработке HCl-газом в этилацетате или в $HCOOC_2H_5$ из **XIV** вместо соли флавилия образуется хлорид 1,3,6,8-тетраокси-2,4,5,7-тетраметилксантилия (**XV**), выход 0,35 *г* из 0,5 *г* **XIV**. Ацетилированием **XV** получен ацетат его псевдооснования — 1,3,6,8,9-пентаацетокси-2,4,5,7-тетраметилксантен, т. пл. 270° (из CH_3OH-ацетона). Гидрирование **XV** в CH_3OH с PtO_2 с последующим ацетилированием приводит к 1,3,6,8-тетраацетокси-2,4,5,7-тетраметилксантену, т. разл. 280—290° (из ацетона). Из 1,3 *г* **XIV** + 1,5 *г* CH_3COONa + 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (160° 4 часа, 170° 1 час) получено 2,2 *г* неочищ. 5,7-диацетокси-6,8-диметилкумарина; после хроматографирования из $CHCl_3$ на Al_2O_3, т. пл. 169—170° (из CH_3OH); в горячей 20%-ной H_2SO_4 переходит в 5,7-диокси-6,8-диметилкумарин, т. пл. 275—280° (из CH_3OH или после возгонки). Из **XIV** получен пентаацетат (**XVI**). При пропускании HCl в р-р 1,5 *г* **XVI** + 0,6 *г* *п*-метоксиацетофенона в 7 *мл* HCOOH образуется хлорид 5,7-диокси-6,8-диметил-4′-метоксифлавилия, осаждаемый эфиром (выход 0,18 *г*) и переведенный в перхлорат (**XVII**), выход 50 *мг*, т. разл. 270—280° (из лед. CH_3COOH + 20%-ная $HClO_4$), R_f 0,85. Из 0,7 *г* **XVII** гидрированием получают 5,7-диацетокси-6,8-диметил-4′-метоксифлаван (**XVIII**), выход 0,5 *г*, т. пл. 105—106° (из абс. сп.), и из 200 *мг* **XVIII**, как описано выше, 60 *мг* **IV**, т. пл. 148° (из CH_3OH-воды; 2 : 1); **IV** получен также нагреванием ацетата в CH_3OH + 2 н. HCl (3 часа). Из 3,4 *г* **XIV** + + 2 *г* *п*-$HOC_6H_4COCH_3$ (**XIX**) в $HCOOC_2H_5$ получен (как **XVII**) перхлорат 5,7,4′-триокси-6,8-диметилфлавилия (**XX**), выход 0,15 *г*, т. разл. ~ 280° (из лед. CH_3COOH-$HClO_4$), R_f 0,78. Из 150 *мг* **XX** получен **V**, выход 105 *мг*; диморфен, т. пл. 140—141° и 158° (из сп.). Пропусканием Cl_2 в р-р 12 *г* резорцилальдегида в 200 *мл* лед. CH_3COOH получен 3,5-дихлоррезорцилальдегид, выход 10 *г*, т. пл. 200° (из сп.); из 3,4 *г* его + 3,8 *г* **XIX** в этилацетате получен перхлорат 7,4′-диокси-6,8-дихлорфлавилия (выход 5 *г*, R_f 0,82) и из 1,2 *г* его получен **III**, выход 0,34 *г*, т. пл. 130—135° (из CH_3OH); иногда получается смесь ацетатов, т. пл. 130—170°. Полученный ранее хлорид 7-окси-4′-метоксифлавилия переведен в перхлорат, т. пл. 230°, R_f 0,89, из которого получен описанный ранее 7-ацетокси-4′-метоксифлаван с хорошим выходом. Для хроматографирования флаванов и продуктов их конденсации пользуются бумагой, пропитанной $HCONH_2$ + этилацетат (4 : 1), р-ритель $CHCl_3$, насыщ. $HCONH_2$, проявитель р-р Na-соли *п*-диазобензолсульфокислоты. Получение **VI**: 10 *г* безводн. катехина (**XXI**) в 250 *мл* смеси диоксан-вода-конц. HCl (5 : 4 : 1), $[\alpha]^{25}D$ +16°, оставляют в атмосфере N_2 (25°); через 4 дня $[\alpha]^{25}D$ −7,1°. Методом противоточного распределения (эфир-вода) продукта р-ции, извлеченного эфиром из нейтрализованного р-ра, выделяют 4 *г* **XXI** и 3,5 *г* аморфной смеси, ацетилирование которой приводит к неочищ. **VI**; после повторной перекристаллизации из CH_3OH выход **VI** 0,4 *г*, $[\alpha]^{25}D$ +47°; мол. в. (в камфоре) 1026; ИК-спектр очень близок к спектру пентаацетата **XXI**; по содержанию CH_3CO-групп является дека- или ундекаацетатом. Взаимодействием 10 *г* катехина с 7 *г* C_6H_5Li в эфире получено 14 *г* в-ва $C_{21}H_{18}O_2$, т. пл. 171—172° (из сп.), по-видимому фенилдигидрохалкона. Значения R_f других перхлоратов замещ. флавилиев (приводятся заместители): 7-окси, 0,83; 2′,4′-диокси, 0,87; во всех случаях р-ритель вода-лед. CH_3COOH-конц. HCl (10 : 30 : 3).

Р. Топштейн

64654. Действие спиртовых и водных растворов едких щелочей на госсипол и его производные. Ржехин В. П., Погонкина Н. И., Чудновская М. А., Тр. Всес. н.-и. ин-т жиров, 1957, вып. 17, 154—164

Продукты, образующиеся при кипячении нативного или прогретого (2 часа, 130°) госсипола (**I**) со спирт. р-ром KOH или водн. р-ром NaOH, отличаются от **I** отсутствием альдегидных групп, уменьшением кислотности и среднего мол. веса, повышением гидрофильности и содержания кислорода и исчезновением в спектрах характерных для **I** полос при 3660 и 2900 А. Апогоссипол в этих условиях либо не образуется, либо образуется в небольших кол-вах (до 10%). Вероятно, в числе прочих р-ций имеет место одновременное окисление и восстановление CHO-групп. Продукты, образующиеся при прогревании **I** и отличающиеся от него более низкой кислотностью, приобретают при длительном действии избытка KOH или NaOH почти такую же кислотность, какой обладают продукты щел. обработки нативного **I**. Этим, возможно, обусловлено повышение кислотности продуктов, образовавшихся из **I**, в процессе рафинации хлопковых масел нагреванием их с

конц. р-ром щелочи. Приведены кривые УФ-спектров I, растворимых и нерастворимых продуктов, полученных из I, и продуктов щел. обработки, образующихся в производственных условиях. Р. Топштейн

64655. **Состав китайского лекарства «хуай-хуа-ми». II. Хуай-хуа-менин В (или сорфорин В). Сюй Чжи-фан, Хань Гун-юй. III. Хуай-хуа-менин (или сорфорин С). Сюй Чжи-фан,** Яосюэ сюэбао, Acta pharmac. sinica, 1957, **5**, № 3, 205—208; № 4, 289—292 (кит.; рез. англ.)

II. Из китайского лекарства «хуай-хуа-ми» выделен сорфорин В $C_{27}H_{45}O_{10}$ (I), т. пл. 272—294°, $[\alpha]^{10}D$ ±0°. I, по-видимому, является высокомолекулярным спиртом: он образует ацетат $C_{37}H_{35}O_{15}$, т. пл. 150—152°, содержащий 5 CH_3CO-групп. Очевидно, I содержит 5 OH-групп. Предлагается следующее строение I: $C_{27}H_{45}O_{10}$ или $C_{26}H_{38}O_3(OH)_5$ ($-OCH_2O-$) (одна двойная связь).

III. Из китайского лекарства «хуай-хуа-ми» выделен сорфорин С $C_{26(28)}H_{46(48)}O_{10}$, (II), т. пл. 235—237° (разл.). Ацетат $C_{42(43)}H_{52(54)}O_{13}$, т. пл. 140—142° (разл.) II показывает наличие групп OH и $-OCH_2O-$, но не является ни стероидом, ни тритерпеноидом. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 54167. Из резюме авторов

64656. **Состав китайского лекарства кай-хоу-цзянь из** *Ardisia hortorum* Max. **II. Идентификация ардисиновой кислоты Б с бергенином. Хун Шань-хай, Чжу Жэнь-Хун** (Hung Shan-hai, Chu Jen-hung), Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1957, **23**, № 4, 255—258 (кит.; рез. англ.)

Ардисиновая к-та (I), выделенная ранее (Science Record, 1947, 2, 77) из китайского лекарства кай-хоу-цзянь, оказалась идентичной с бергенином (II), выделенным из некоторых видов *Saxifragaceae* (C. r. Acad. sci, 1880, 91, 942), строение которого было установлено Чичибабиным (Liebigs Ann. Chem., 1929, 469, 93) как 3-тетраоксибутил-5,7-диокси-6-метоксиизокумарин. Приведены УФ-спектры I и II. Чэнь Чан-бай

64657. **Строение глиотоксина. Белл, Джонсон, Уилди, Вудворд** (The structure of gloitoxin. Bell M. R., Johnson J. R., Wildi B. S., Woodward R. B.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 4, 1001 (англ.)

Для глиотоксина (I) предложена новая структурная ф-ла. При нагревании дестио-I с Pd/C (в кипящем ксилоле) образуется дегидродестио-I, $C_{13}H_{14}O_4N_2$ (II), т. пл. 252—254°, $[\alpha]^{25}D$ −217°. Действием $(CH_3CO)_2O$ (230°) из II получен ацетат ангидро-II, $C_{15}H_{16}O_2N_2$ (III), т. пл. 185—186°, $[\alpha]^{25}D$ +1,3; при обработке насыщ. р-ром NH_3 в CH_3OH (20°) III образует кристаллич. в-во $(C_7H_7O_2N)_n$, т. разл. ~ 360°. I является ангидродипептидом — производным серина и фенилаланина; α-C-атомы остатков соответствующих α-тио-α-аминокислот должны иметь одинаковую абс. конфигурацию. Приведены данные УФ-спектра II. Д. Чернышева

64658. **Варс и флемингин. Паволини, Гамбарин** (Wars e flemingina. Pavolini Tito, Gambarin Francesco), Agrochimica, 1957, **2**, № 1, 88—106 (итал.; рез. англ., нем., франц., исп.)

Установлено, что варс, применяющийся в Африке как средство против заболеваний кожи и дыхательных путей, а также как желтый краситель для шелка (и реже для шерсти), получается из растения *Flemingia rhodocarpa* семейства *Leguminosae.* Описано выделение из варса флемингина (I), аморфного флемингина (II) и гомофлемингина (III). Для I доказано строение *транс-транс-о*-$HOC_6H_4CH{=}CHC(OH){=}CHCOCH_3$, предложенное ранее (Perkin A. G., J. Chem. Soc., 1898, 73, 660—666). Высказано предположение, что II и III являются геометрич. изомерами I. 96 *г* сухого варса извлекают в приборе Сокслета (48 час.) петр. эфиром, получают 0,3 *г* в-ва с т. пл. 81—83°. Остаток экстрагируют эфиром (32 часа), из нерастворимой части выделяют 38 *г* в-ва, состоящего в основном из целлюлозы, гемицеллюлозы, а также азотсодержащих и неорганич. в-в. Из эфирного р-ра получают 54 *г* смолистого в-ва, которое при кристаллизации из $CHCl_3$ и толуола дает 22 *г* I, т. пл. 172°, немного II, т. пл. 162—167°, ~ 0,1 *г* III, т. пл. 165—166°, и не изученный подробнее продукт с т. пл. < 100° (выделен щел. экстракцией). При окислении I $KMnO_4$ в щел. р-ре образуется *о*-HOC_6H_4-CHO. Окисление I посредством CrO_3 и HNO_3 приводит соответственно к CH_3COOH и $(COOH)_2$. I расщепляется конц. р-ром KOH (160°, 45 мин.) до CH_3COOH и смеси *о*-кумаровой и салициловой к-т. При метилировании I CH_3J и KOH в спирте (водяная баня, несколько часов) получают с небольшим выходом метильное производное с т. пл. 83—85°. I и II не дают р-ций с нитропруссидом Na и *о*-$C_6H_4(NH_2)_2$, но показывают положительные р-ции с Na-солью нафтохинон-1,2-сульфоновой-4 к-ты, H_3BO_3 и $NH_2OH \cdot HCl$. Метильное производное I дает р-ции со всеми вышеуказанными реагентами. Для I приведены кривые видимого спектра в спирте и C_6H_6. С. Завьялов

64659. **Мальвалевая кислота и ее структура. Макфарлан, Шенстон, Виккери** (Malvalic acid and its structure. Macfarlane J. J., Shenstone F. S., Vickery J. R.), Nature, 1957, **179**, № 4564, 830—831 (англ.)

Для C_{18}-кислоты из *Malva verticillata* и *M. parviflora* (РЖХимБх, 1958, 20864) предложено название «мальвалевая к-та» (I), судя по ИК-спектрам I, стеркулевой к-ты (II), а также дигидро-I, дигидро-II, лактобацилловой к-ты и метиловых эфиров последних трех к-т (приведены спектральные данные) как II, так и I, имеют в молекуле циклопропеновую группировку. По-видимому, I является ближайшим низшим гомологом II. С. Давыдова

64660. **Исследование синтеза дигидрокаиновой кислоты и родственных веществ. Мидзуно, Умио** (Mizuno Chotaro, Umio Suminori), Якугаку кэнкю, Yakugaku-kenkyu, Japan. J. Pharmacy and Chem., 1957, **29**, № 6, 10—37 (японск.)

В результате конденсации бромгидрата 1-амино-3-метилбутанона-2 (I) с этиловым эфиром (ЭЭ) оксалилкротоновой к-ты (II) получают 2-карбокси-4-изопропилпирролакриловую-3 к-ту (III), которая при гидрировании превращается в 2-карбокси-4-изопропилпирролпропионовую к-ту (IV). N-карбэтоксильное производное диметилового эфира IV (V) гидрируют и полученный диметиловый эфир 1-этоксикарбонил-2-карбокси-4-изопропилпирролидинпропионовой-3 к-ты (VI) циклизуют действием NaH. Получают 2-этоксикарбонил-4-изопропил-7-метоксикарбонил-2-азабицикло-[3,3,0]-октанон-8 (VII), который в результате омыления и декарбоксилирования превращается в 2-этоксикарбонил-4-изопропил-2-азабицикло-[3,3,0]-октанон-8 (VIII). Последний при обработке *н*-C_4H_9ONO дает 2-этоксикарбонил-4-изопропил-7-оксиимино-2-азабицикло-[3,3,0]-октанон-8 (IX). В результате перегруппировки Бекмана IX превращается в 1-этоксикарбонил-3-цианометил-4-изопропилпирролидинкарбоновую-2 к-ту (IXa), которая при омылении дает дигидрокаиновую к-ту (X) (РЖХим, 1957, 71818, 77230). В результате омыления VI получают гомодигидрокаиновую (2-карбокси-4-изопропил-3-пирролидинпропионовую) к-ту (XI). Из ЭЭ α-бромизовалериановой к-ты по Реформатскому получают ЭЭ 2-формилизовалериановой к-ты (XII), который при действии $HCl \cdot NH_2CH_2COOC_2H_5$ превращается в ЭЭ 2-(этоксикарбонилметил-

аминометилен)-изовалериановой к-ты (XIII). Последний при гидрировании дает ЭЭ 2-(этоксикарбонилметиламинометил)-изовалериановой к-ты (**XIV**), это в-во получают также из ЭЭ 2-аминометилизовалериановой к-ты (XV). При кипячении с NaH в C_6H_6 XIV циклизуется и дает ЭЭ 3-окси-4-изопропилпирролкарбоновой-2 к-ты (XVI), который получается в аналогичных условиях и из XIII. 3-ацетат, 3-бензиловый эфир и 3-этоксикарбонат XVI (**XVII, XVIII, XIX**) превращают в соответствующие N-карбэтоксильные производные (XX, XXI, XXII), которые при гидрировании над скелетным Ni/Ni дают ЭЭ 1-этоксикарбонил-4-изопропилпирролидинкарбоновой-2 к-ты (XXIII к-та). Последний при омылении дает 4-изопропилпирролидинкарбоновую-2 к-ту (XXIV), которую получают из метилового эфира 4-изопропилпирролкарбоновой-2 к-ты (РЖХим, 1958, 11499) путем N-карбэтоксилирования, гидрирования N-карбэтоксильного производного (**XXV**) и омыления образовавшегося метилового эфира **XXIII**. К 100 *г* I в 500 *мл* воды при 80° за 1 час добавляют 175 *г* Na-соли II в 1380 *мл* воды и 150 *мл* 10%-ного NaOH, перемешивают 1 час и подкисляют 10%-ной HCl до pH 4. Получают после 12 час. стояния с 5%-ным NaOH 9,1 *г* III, т. пл. 200° (из 50%-ного сп.). Из 1,7 *г* хлоргидрата 3-амино-5-метилгексанона-2 аналогично получают 0,3 *г* ЭЭ 2-карбокси-4-метил-5-изобутилпирролпропионовой-3 к-ты, т. пл. 192° (разл.; из сп.). Гидрируют 13 *г* III в 130 *мл* безводн. спирта над Pt из 1 *г* PtO_2 с 3 каплями конц. HCl 6—10 час. Получают 12 *г* IV, т. пл. 162° (из 50%-ного сп.), диметиловый эфир (CH_2N_2), т. кип. 150—152°/0,5 *мм*; V (K, C_2H_5OCOCl в C_6H_6), т. кип. 162—164°/0,7 *мм*. Гидрируют 5 *г* V (аналогично III), получают 4,5 *г* VI, т. кип. 158—160°/0,2 *мм*. XI (48%-ная HBr, CH_3COOH), т. пл. 250° (разл.; из 70%-ного сп.), диметиловый эфир, т. кип. 134°/2 *мм*. К смеси 7,2 *г* NaH и 90 *мл* C_6H_6 постепенно добавляют 42,6 *г* VI в 50 *мл* C_6H_6 и 0,2 *мл* CH_3OH, после разложения водой и подкисления разб. HCl получают 19 *г* VII, т. кип. 174—175°/0,3 *мм*. Из 1,5 *г* диметилового эфира IV аналогично получают 0,5 *г* 2-метоксикарбонил-4-изопропилпирролпропионовой-3 к-ты, т. пл. 103° (из бзл.). 19 *г* VII кипятят в смеси конц. HCl, воды, спирта (1 : 1 : 1,5) и 2%-ным NaOH выделяют 9,5 *г* VIII, т. кип. 137°/0,5 *мм*. К 4,8 *г* VIII в 6,5 *мл* спирта и 3,5 *мл* эфира добавляют 0,41 *мл* конц. HCl и 3,3 *мл* C_4H_9ONO, оставляют на 48 час., экстрагируют 2,5%-ным NaOH и подкисляют CH_3COOH, получают 3,5 *г* **IX**, т. пл. 180—190° (разл.). 3,5 *г* **IX** в 23,7 *мл* 10%-ного NaOH нагревают 1 час с 4,4 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ и 3,3 *г* продукта р-ции кипятят 6 час. с 20 *мл* 48%-ной HBr в 20 *мл* 50%-ной CH_3COOH. Получают 1 *г* X, т. пл. 253° (разл.), диметиловый эфир, т. кип. 123°/2 *мм*. Из 3-ацетил-4-изопропилпирролкарбоновой к-ты (РЖХим, 1958, 18159) получают диметиловый эфир (с CH_2N_2), т. кип. 147°/2 *мм*, т. пл. 47°, семикарбазон, т. пл. 218° (разл.), 1-этоксикарбонильное производное которого, т. кип. 144—146°/2 *мм*, при действии NaH лишь отщепляет этоксикарбонильную группу. Из 23,2 *г* XII, т. кип. 68—70°/9 *мм*, семикарбазон, т. пл. 108° (из сп.), и 22,5 *г* $HCl \cdot NH_2CH_2COOC_2H_5$ при нагревании 2 часа при 100° с 14,5 *г* CH_3COONa в 110 *мл* безводн. спирта получают 25,5 *г* **XIII**, т. кип. 132—134°/3 *мм*. Гидрируют 30 *г* **XIII** в 210 *мл* CH_3COOH над Pt из 3 *г* PtO_2 5—10 час., получают 20 *г* **XIV**, т. кип. 120—123°/2,5 *мм*, ацетат, т. пл. 196° (разл.). Гидрируют 13 *г* ЭЭ α-цианоизовалериановой к-ты над Pt из 1 *г* PtO_2 в 130 *мл* CH_3COOH с 3 *мл* конц. H_2SO_4 при 40 *атм*, получают 7,8 *г* **XV**, т. кип. 85—86°/11 *мм*. Из 2,5 и 3 *г* **XV** при кипячении в спирте и нагревании до 50—70° с $ClCH_2COOC_2H_5$ и $BrCH_2COOC_2H_5$ в присутствии K_2CO_3 получают 1,8 и 2,7 *г* **XIV** соответственно. Циклизуют 16 *г* **XIV** в 52 *мл* C_6H_6 действием 3,5 *г* NaH, получают 2,5 *г* **XVI**, т. кип. 122—125°/2 *мм*. Из 30 *г* **XIII** аналогично получают 6 *г* **XVI**. O-*n*-нитробензоат **XVI**, т. пл. 148—150° (из эф.-петр. эф.), 2-изопропилиденгидразид (8 час. нагревание с $N_2H_4 \cdot H_2O$ при 100—110° и обработка ацетоном), т. пл. 196° (из разб. сп.), 3-*n*-толуолсульфонат, т. пл. 135° (из 50%-ного сп.), **XVII**, т. кип. 146—148°/2 *мм*, т. пл. 65°, **XIX**, т. кип. 162—165°/3 *мм*. Нагревают 10 час. Na-производное **XVI** (из 4,7 *г* **XVI**, 0,55 *г* Na и 12 *мл* спирта с 3,3 *г* $C_6H_5CH_2Cl$, продукт р-ции разгоняют в вакууме и из фракции 130—140°/ /0,04 *мм* выделяют 1,3 *г* этилового эфира 2-бензил-3-кето-4-изопропилпирролинкарбоновой-2 к-ты (**XXVI**), т. пл. 108° (из сп., петр. эф.), и 1,7 *г* **XVIII**, т. кип. 160—170°/2 *мм*, т. пл. 70—71° (из петр. эф.). Гидрируют 23,5 *г* **XX**, т. кип. 168—172°/2 *мм*, n^8D 1,49535, над 5 *г* Ni в 70 *мл* диоксана при 150 *ат*, 150—170°, 5,5 часа. Получают 6 *г* **XXIII**, т. кип. 120—121°/1,5 *мм*, $n^{10}D$ 1,46535. Из 2 *г* **XX** при гидрировании над Pt из 0,4 *г* PtO_2 в 15 *мл* безводн. спирта с каплей конц. HCl (3 часа) получают 0,7 *г* **XXIII**. Аналогично гидрируют **XXI**, т. кип. 165—167°/0,3 *мм*, и **XXII**, т. кип. 154—158°/0,3 *мм*. Кипятят 1 *г* **XXIII** с 4 *мл* 48%-ной HBr в 6 *мл* CH_3COOH 2 часа, получают 0,45 *г* **XXIV**, т. пл. 253° (из воды), ЭЭ, т. кип. 95°/8 *мм*, N-*n*-нитробензоильное производное ЭЭ, т. пл. 102°. Гидрируют 3,2 *г* **XXV**, т. кип. 127—128°/3 *мм*, над Pt из 0,2 *г* PtO_2 в 32 *мл* безводн. спирта с 1 каплей конц. HCl, получают 2,9 *г* метилового эфира **XXIII**, т. кип. 124—125°/3 *мм*, который омыляют конц. HBr. Приведены кривые ИК-спектров **III, IV**, диметилового эфира **IV, V, VII, VIII, IX, IXa, X, XI**, диметилового эфира **XI, XVI, XVIII, XXI, XXII, XXIV, XXVI**. Приведены величины R_f для **X, XI**, α- и β-дигидрокаиновой к-т в $CH_3COOH=C_4H_9OH$-воде (1 : 4 : 5) и в пиридине-*н*-C_4H_9OH-воде (1 : 2 : 2).

Н. Швецов

64661 Д. **Синтез и стереохимия некоторых бициклических аналогов кортикостероидов. Александрова Г. В.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т орган. химии АН СССР, М., 1957

См. также: Углеводы и родств. соед. 65372. Стероиды 24619—24621Бх, 24845Бх, 24846Бх. Алкалоиды 24828Бх, 24830Бх, 24832Бх. Витамины 65384, 65386, 65388, 65389. Антибиотики 65395, 65398—65401, 24655Бх, 24658Бх. Аминокислоты и белки 64038, 24317—24319Бх 24329Бх, 24357Бх, 24362Бх, 24514Бх

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Рефераты 64662—65265 **№ 19** **10 октября 1958 г.**

III

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ
(Часть 1)

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редакторы *В. И. Елинек, Н. А. Ширяева*

64662. **Химическая промышленность Франции в рамках третьего плана модернизации и капиталовложений. Мёбиус** (Die chemische Industrie Frankreichs im Rahmen des dritten Modernisierungs- und Investitionsplans. Möbius Klaus), Chemiker-Ztg., 1958, 82, № 6, 203—205 (нем.)

64663. **Химическая промышленность на базе морской воды. Исино Тосио, Тамура Хидэо,** Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, **12**, № 12, 884—887 (японск.)
Обзор за 1956 г. Библ. 13 назв. Н. Ширяева

64664. **Применение минералов в химической промышленности. Доналд** (Industrial minerals in the chemical industry. Donald J. R.), Trans. Canad. Inst. Mining and Metallurgy, 1954, **57**, 22—24 (англ.)
Обзор. Н. Прудникова

64665. **Рост добычи нерудных ископаемых. Херод** (Healthy growth continues in nonmetallics. Herod Buren C.), Pit and Quarry, 1956, **48**, № 7, 166—170 (англ.)
Статистический обзор состояния добычи, продажи и потребления минер. сырья (известь, гипс, сера, плавиковый шпат, боксит, фосфаты, калий, кианит, графит, слюда, тальк и т. п.) в США за 1955 г. и 1954 г. Ю. Скорецкий

64666. **Роль инженера в современной химической промышленности. Фаузер** (Le rôle de l'ingénieur dans l'industrie chimique moderne. Fauser Giacomo), IVA, 1957, **28**, № 1, 3—22 (франц.; рез. шведск.)
Обзор. История развития азотной пром-сти, главным образом в Италии. Приведены схемы новых процессов, внедренных на з-дах концерна Монтекатини: синтеза NH_3 с получением H_2O-пара; произ-ва H_2 частичным окислением CH_4; газификации нефтяного топлива; произ-ва HNO_3 окислением NH_3 под давлением (с котлом-утилизатором, соединенным непосредственно с контактным аппаратом). Кроме того, описано произ-во C_2H_2 частичным окислением CH_4 кислородом с последующим выделением из полученной газовой смеси [содержащей (в %): C_2H_2 8,5, CO_2 3,8, CH_4 6,5, H_2 54,3, CO 25,2, прочие 1,7] $C_2H_2 + CO_2$ промывкой CH_3OH, поглощением (после десорбции) CO_2 из смеси ее с C_2H_2, промывкой NH_3-водой и разделением CH_4 и $H_2 + CO$ глубоким охлаждением. Библ. 40 назв. Г. Рабинович

64667. **Последовательный анализ в промышленном экспериментировании. Кокхилл** (Sequential analysis in industrial experimentation. Cockhill G. L.), Chem. in Canada, 1956, **8**, № 10, 98, 100—102, 104—106 (англ.)
Предложен метод последовательного экономич. анализа результатов производственных экспериментов для определения рентабельности внедрения новых методов, установок и материалов на действующих предприятиях. Показано применение этого метода для определения степени рентабельности введения нового состава электродов для карбидных печей. Приведены два варианта этого метода: графич. и табличный. Библ. 6 назв. Я. Зельцер

64668. **[Метод расчета стоимости продукции с применением] карты исключений. Зейбл** (The exclusion chart. Zabel Herman W.), Chem. Engng Progr., 1956, **52**, № 5, 183—186 (англ.)
Предложен новый метод определения стоимости хим. товаров, требующий < 4 час. для проведения расчета. Основой его служат так называемые карты исключений, в которых дается соотношение между стоимостью товара и предельным размером его произ-ва. И. Куковкина

ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Редакторы *В. А. Жужиков, Б. Г. Лукьянов, В. Г. Фастовский*

64669. **Теория аналогии. Стандарт** (Teorie analogie. Standart George), Chem. listy, 1957, **51**, № 11, 1971—1985 (чешск.)
Проведен подробный анализ методов преобразования дифференциальных ур-ний (теория размерностей и теория подобия). Предложен новый метод (метод аналогии), позволяющий заменять дифференциальные ур-ния зависимостью между безразмерными критериями. При этом получают меньшее число критериев, чем при применении теорий размерности и подобия. По новой теории системы или процессы являются аналогичными, если их окончательные безразмерные ур-ния имеют одинаковую математич. форму. Для получения зависимостей между безразмерными критериями исходное ур-ние приводят при помощи афинных преобразований к безразмерной форме, а потом изменяют основную форму этого ур-ния. Рассмотре-

но применение теории аналогии к процессам теплопередачи, сушки и испарения. M. Ryba

64670. **Осуществление структурных преобразований и реакций путем перемешивания материалов в пастообразном виде.** Лист (Strukturänderungen und Reaktionen in Misch- und Knetverfahren. List H.), Dechema Monogr., 1956, 28, № 363—391, 161—172 (нем.)

Указывается на целесообразность проведения ряда физ. и хим. процессов (измельчение, кристаллизация, растворение, хим. р-ции) путем перемешивания материалов в пастообразном состоянии, для которого характерны высокие конц-ии перерабатываемах материалов. Приводится описание ряда технологич. процессов резиновой, лакокрасочной и других отраслей пром-сти, проводимых по этому способу, и рассматриваются конструкции соответствующего оборудования. В. Гринипун

64671. **Исследование эффекта диффузионного потока. IV. О ламинарной структуре водных растворов сильных электролитов.** Толлерт (Untersuchungen zum Strömungsdiffusions-Effekt. IV. Zur laminaren Strömungsstruktur wäßriger Lösungen starker Elektrolyte. Tollert Hans), Z. Elektrochem., 1956, 60, № 9—10, 1024—1033 (нем.)

Р-ры KCl, NaCl, HCl и $CuSO_4$ с конц-иями ~ 0,2 и 0,02 н. пропускались через длинные горизонтальные капилляры диам. 0,64 или 0,9 *мм*, внутрь которых на длину в несколько десятых долей *мм* концентрически вставлялся капилляр диаметром соответственно 0,36 и 0,22 *мм*; при этом происходило деление потока на две части. Требующееся в проведенных опытах очень точное определение конц-ии р-ров производилось пикнометрически. Конц-ия электролита в р-ре, отбираемом из кольцевого пространства, за счет диффузионного эффекта была меньше, чем в исходном р-ре. Изменение конц-ии, наблюдавшееся в опытах, сравнивается с рассчитанным по выведенному в предыдущем сообщении (РЖХим, 1957, 29252) ур-нию для определения радиального изменения конц-ии ламинарно оседающих в неподвижной жидкости сферич. частиц размером до 1 *см*. Опытные и рассчитанные величины хорошо согласуются друг с другом. На основании этого сделано заключение о применимости ранее выведенного ур-ния для расчета радиального изменения конц-ии частиц величиной от 1 *см* до частиц, имеющих размеры гидратированных ионов. Обнаруженное в опытах увеличение радиального изменения конц-ии с уменьшением конц-ии электролита объясняется с точки зрения молекулярно-кинетич. теории. В. Коган

64672. **Аэродинамика слоя сыпучей среды.** Зелинский, Платонов (Аеродинаміка шару сипкого середовища. Зелінський Г. С., Платонов П. М.), Доповіді АН УРСР, 1958, № 2, 178—182 (укр.; рез. русск., англ.)

Получено ур-ние для расчета гидравлич. сопротивления при прохождении воздухом сыпучей среды: $\Delta\rho = \lambda (l/d_{экв}) [6\omega k / (1-k)^3] (\rho v^2/2)$, где Δp — гидравлич. сопротивление слоя, λ — коэф трения, l — длина, $d_{экв}$ — эквивалентный диаметр частиц, ω — коэф. формы частиц, k — коэф. плотности укладки частиц, ρ — плотность воздуха, v — скорость воздуха, отнесенная ко всему сечению среды. Опытным путем найдено, что в пределах $0,1 \leqslant Re \leqslant 200$ величина $\lambda = 9/Re + 1/Re^{0,15}$. Последнее ур-ние для ламинарного режима прохождения воздуха ($Re < 1$) может использоваться для расчета без второго слагаемого. Значение Re определяется из соотношения $Re = (vd_{экв}/\nu) [1/(6\omega k)]$, где ν — кинематич. вязкость воздуха. С. Крашенинников

64673. **Некоторые вопросы аэродинамики псевдоожиженного (кипящего) слоя.** Забродский С. С., Тр. Ин-та энерг. АН БССР, 1957, вып. 3, 94—112

Рассмотрено развитие негомогенности слоя (С), псевдоожиженного газом, и даны рекомендации для конструирования плоских газораспределительных решеток для псевдоожижения полидисперсных материалов низкотемпературным теплоносителем. Показана принципиальная возможность создания теплообменников с тонким псевдоожиженным С. Предложено для оценки качества псевдоожижения использовать степень гомогенности R, определяемую из ур-ния: $R = \Delta PF/G$, где ΔP — гидравлич. сопротивление псевдоожиженного С, *мм* рт. ст.; G — вес псевдоожиженного С, *кг*; F — сечение псевдоожиженного С, $м^2$. Опыты, проведенные по определению R псевдоожиженного С фрезерного торфа, подтвердили возможность получения удовлетворительной гомогенности тонкого С (10—20 *см*) при малом рабочем сопротивлении решетки. Б. Сумм

64674. **Взвешенный слой твердых частиц и его закономерности.** Еркова Л. Н., Смирнов Н. И., Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1958, вып. 45, 68—80

Сообщается об исследовании гидродинамики взвешенного слоя (ВС). При определении гидравлич. сопротивления ВС при турбулентном режиме процесс рассматривался как совокупность трех элементарных явлений: течение потока через слой зернистого материала, увеличение высоты ВС за счет отдаления частиц друг от друга и удержание уровня ВС на достигнутой высоте. Исходя из этого было получено критериальное ур-ние, справедливое для частиц любой формы: $Eu = 8,58\ f\ Re^{-22}\ Ar \Gamma_1^{1/2} \Gamma_2^{1/3} \Gamma_3^{1/3}$, где Eu, Re, Ar — критерии Эйлера, Рейнольдса и Архимеда; Γ_1, Γ_2, Γ_3 — критерии геометрич. подобия; $f = F_ш/F_ч$, $F_ч$ — поверхность частицы любой формы, $F_ш$ — поверхность шара равновеликого объема). Кроме того, исходя из допущения о неподвижности частиц, находящихся в ВС, выведены обобщенные критериальные ур-ния, устанавливающие зависимость между высотой ВС, скоростью восходящего потока и другими факторами для ламинарной, переходной и турбулентной областей. При этом указаны граничные условия применения выведенных ур-ний, справедливость которых подтверждается эксперим. данными, а также обработкой результатов, полученных другими авторами. Исследовалось также образование ВС при движении сверху вниз жидкости через более тяжелую жидкость. В результате получено критериальное ур-ние, аналогичное по форме ур-нию для твердых частиц и отличающееся от последнего лишь значениями констант. Б. Сумм

64675. **Гидравлическое сопротивление при движении двухфазной жидкости по напорным горизонтальным трубам.** Погосян М. Г., Гидротехн. стр-во, 1958, № 2, 39—42

На трубах диам. 50, 75, 105 и 150 *мм* исследовано гидравлич. сопротивление, возникающее при движении чистой воды и водн. суспензии песка по напорным горизонтальным трубам. Опыты с суспензией показали, что при движении такой системы можно наблюдать три зоны движения. 1-ая зона развитого турбулентного движения характеризуется тем, что твердые частицы распределяются по сечению трубы почти равномерно. 2-я зона соответствует сравнительно малым скоростям потока и характеризуется сильно выраженным неравномерным распределением твердых частиц по сечению трубы. 3-я зона характеризуется усиленным осаждением твердых частиц. В каждой из зон гидравлич. сопротивление превышает таковое для

чистой воды. Найдено, что коэф. трения для суспензии может быть выражен в виде функции $\lambda_c = f(\lambda_b, K, d_{rc}/D)$, где λ_b — коэф. трения для чистой воды; K — конц-ия твердого в-ва в жидкости в %; d_{rc}/D — отношение среднего диаметра частиц к диаметру трубы. Для 1-й зоны, являющейся наиболее важной с точки зрения гидротранспортирования, гидравлич. коэф. трения двухфазной жидкости может быть определен из ур-ния: $\lambda_c = \lambda_b + 0{,}0001\ K$. С. Крашенинников

64676. **Неньютоновское течение в кольцевых каналах. Фредриксон, Берд** (Non-Newtonian flow in annuli. Fredrickson Arnold G., Bird R. Byron), Industr. and Engng Chem., 1958, **50**, № 3, Part 1, 347—352 (англ.)

Рассмотрено ламинарное стационарное течение несжимаемой неньютоновской жидкости между двумя коаксиальными цилиндрами, причем длина обоих цилиндров достаточно велика, чтобы пренебречь краевыми эффектами. Исходя из дифференциальных ур-ний неразрывности потока и движения потока, выведены: а) ур-ние для определения осевой составляющей напряжения сдвига в зависимости от расстояния от оси обоих цилиндров, б) ур-ние объемного расхода для бингамовского течения. Последнее ур-ние использовано для решения нескольких частных задач (неньютоновское и бингамовское течение в круглых трубах и течение через очень узкие кольцевые каналы). Рассмотрено также несколько примеров по использованию выведенных ур-ний для расчета падения давления для бингамовских пластич. материалов, протекающих по кольцевому каналу, для определения реологич. констант бингамовской жидкости. Отмечается, что полученные результаты могут быть использованы при расчете прессов для штамповки изделий из пластмасс. Б. Сумм

64677. **Об аналогии местного гидравлического сопротивления с задачей внешнего обтекания тел. Коннов П. Ф.**, Сб. научн. тр. Куйбышевск. индустр. ин-та, 1957, вып. 7, 179—181

Установлена аналогия ур-ний для определения коэф. сопротивления в условиях внешней задачи при обтекании тел несжимаемой жидкостью и коэф. местного сопротивления. На основании этой аналогии сделан вывод, что отклонения в значениях коэф. местных сопротивлений, получаемых опытным путем, объясняются тем, что при их определении не учитывалось влияние Re. С. Крашенинников

64678. **Исследование потерь напора при сжатии потока жидкости. Карев В. Н.**, Тр. Моск. ин-та инж. горн. стр-ва, 1957, сб. 6, 102—114

Установлено, что при $\mathrm{Re} < 10$ сжатия потока в узкой части трубопровода не наблюдается; поток жидкости обтекает контур трубопровода. Дано ур-ние для определения потерянного напора при сжатии $h_W = (\zeta_{сж} + \zeta_{расш})\, V_{сж}^2/2g$, где h_W — потерянный напор в *м*; $\zeta_{сж}$ — коэф. сопротивления на участке сжатия потока; $\zeta_{расш}$ — коэф. сопротивления на участке расширения потока; $V_{сж}$ — скорость потока в сжатом сечении в *м/сек*. Приведены ур-ния для определения $\zeta_{сж}$. Отмечено, что совпадение опытных данных по сопротивлению с данными, полученными путем суммирования сопротивлений на участках сжатия и расширения потока, указывает на правильность предложенного метода расчета. С. Крашенинников

64679. **Очистка отходящих газов от радиоактивных частиц. Андерсон** (Filtering radioactive particles from stack gas. Anderson H. E.), Air Condit. Heat. and Ventilat., 1958, **55**, № 2, 71—77 (англ.)

Рассматриваются устройство, действие, эффективность наиболее часто применяемых аппаратов для очистки газов от взвешенных радиоактивных частиц. К таким аппаратам относятся: 1) тканевые фильтры с рукавами из шерстяного фетра и устройством для обратной продувки сжатым воздухом; 2) трубчатые электрофильтры с непрерывной пленкой жидкости на поверхности осадительных электродов; 3) электростатич. воздухоочистители с раздельными процессами ионизации и осаждения взвешенных частиц; 4) многополочные скрубберы; 5) скрубберы Вентури; 6) слоевые фильтры из волокон «фиберглас» диам. 7 μ с плотностью набивки слоя 24 *г/дм³*. Отмечается, что даже наиболее эффективные устройства для улавливания взвешенных частиц решают только часть задачи предотвращения загрязнения атмосферного воздуха радиоактивными в-вами. В фильтрующем материале или в уловленных пыли и шламе накапливаются радиоактивные в-ва и возникают новые трудности при транспорте и хранении этих материалов. Ю. Скорецкий

64680. **Очистка газов от фтора путем водной промывки на барботажных тарелках. Кузьминых И. Н., Яхонтова Е. Л., Ермакова Е. И.**, Научно-техн. информ. бюл. Научн. ин-т по удобр. и инсектофунгицидам, 1957(1958), № 9, 22—29

Проведены лабор. опыты по промывке содержащих фтор газов водой на тарелках провального типа в трехступенчатой барботажной колонке диам. 45 *мм*. Применялись тарелки с отверстиями диам. 4; 5; 6 *мм*, со свободным сечением 13,6—16,9% и расстоянием между ступенями 200 *мм*. При входной конц-ии фтора (в виде SiF_4) в воздухе 0,15—2,0 *г/м³*, скорости воздуха 0,6—1,5 *м/сек*, расходе воды 0,1—0,5 *м³/м²*, т-ре воды 13—40° и общем гидравлич. сопротивлении 32—100 *мм* вод. ст. получена степень очистки от фтора на одной тарелке 76—88% и на трех тарелках 96—98,7%. Ю. Скорецкий

64681. **Очистка газа от меркаптана водными растворами едкого натра. II. Регенерация отработанного раствора. Зельвенский Я. Д., Шахова С. Ф., Дедова И. В.**, Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-та азотн. пром-сти, 1957, вып. 7, 188—194

Исследовано динамич. методом равновесие между газом, содержащим C_2H_5SH (I), и 10- и 20%-ным водн. р-ром NaOH при 80, 90 и 100°. Конц-ия I в р-ре изменялась от 1 до 30 *г/л*, что соответствовало содержанию S 5—15 *г/м³* сухого газа. Зависимость между равновесными составами фаз выражается ур-нием $P = KC$, где P — равновесное давление I над р-ром, *мм* рт. ст.; K — коэф. Генри; C — содержание I в р-ре, *г/л*. Сопоставление полученных данных с данными для более низкой т-ры (сообщение I, РЖХим, 1957, 50160) показывает, что повышение т-ры с 30 до 100° увеличивает равновесное давление I, напр. над 10%-ным р-ром NaOH, в ~ 25 раз, что позволяет регенерировать отработанные р-ры нагреванием при атмосферном давлении. Г. Рабинович

64682. **Характеристики механических воздушных классификаторов. Танака, Кувано, Каваи** (Tanaka T., Kuwano K., Kawai S.), Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, **21**, № 12, 798—802 (японск.; рез. англ.)

Предложена система ур-ний, связывающих ряд переменных величин с конструкцией и работой механич. воздушных классификаторов (ВК) на установках для измельчения с замкнутым циклом. Для характеристики работы ВК принято отношение α фактически получаемой на ВК уд. поверхности фракции к возможной при идеальной сепарации. Описывается ход и результаты опытов по определению α на 12 ВК, установленных в цехах переработки сырья цементных з-дов. Испытывались ВК с диаметрами цилиндрич. части от 3 до 6 *м*, производительностью по тонкой

фракции 15—100 *т/час*, при скоростях вращения роторов 130—260 об/мин. и уд. поверхности порошков 5670—10500 *см²/см³*. Найденные величины α находятся в пределах 3—5, т. е. значительно выше единицы, принятой для идеальной сепарации. α изменяется с изменениями уд. поверхности поступающего в ВК порошка, размера сепарируемых частиц и степени рециркуляции продукта. Ю. Скорецкий

64683. Методика расчета сепараторов для классификации тонких однородных материалов по размерам частиц. Голубев Б. П. В сб.: Легкие металлы. 3. Л., 1957, 48—53

Возможность классификации дисперсных систем определяется размером частиц и объемной конц-ией твердой фазы. Благоприятными условиями для разделения является наличие свободного падения, когда расстояние между частицами достаточно велико. Важнейшей физ. характеристикой состояния дисперсной системы, с точки зрения возможности разделения на фракцию по размерам частиц, следует считать объемную конц-ию твердой фазы в жидкой или газообразной дисперсной среде. Объемная конц-ия в пределах 0,01—0,0001 является наиболее подходящей для классификации сухих тонкодисперсных материалов с размерами частиц 0,3 *мм* и меньше. С. Крашенинников

64684. Расчет конечной скорости осаждения твердых частиц в жидкости. Йотранд (Calculation of terminal falling velocity of particles in fluids. Jottrand René), Brit. Chem. Engng, 1958, 3, № 3, 143—146 (англ.)

Метод определения конечной скорости осаждения твердых частиц V в жидкости при известном диаметре частиц d или d при известной V при помощи графиков исключает проведение расчета методом последовательных приближений. В графич. методе используются две безразмерные величины: $V_r = (\mathrm{Re}/C_r)^{1/3}$ и $D_r = (C_r \mathrm{Re}^2)^{1/3}$, где $V_r = V/V_0$, $\mathrm{Re} = Vd\rho_f/\mu$, $D_r = d/d_0$, C_r — коэф. сопротивления. При этом $V_0 = [4(\rho_s - \rho_f)\cdot g\cdot \nu(3\cdot\rho_f)^{-1}]^{1/3}$ и $d_0 = \{3\nu^2\rho_f[4(\rho_s - \rho_f)g]^{-1}\}^{1/3}$. В предыдущих ур-ниях означают: ρ_f и ρ_s — плотности жидкости и твердых частиц, μ и ν — динамич. и кинематич. вязкости жидкости. Для определения V при известном d по номограмме находят значения V_0 и d_0; по d_0 из соотношения $D_r = d/d_0$ определяют D_r. По графику в координатах $V_r - D_r$ для данного D_r находят V_r, а затем из соотношения $V_r = V/V_0$ определяют V. Аналогичным путем находят d при известном V. С. Крашенинников

64685. Лабораторные опыты фильтрации металлического натрия и его сплава с калием. Банных З. С., Сачко А. П., Тр. Уральского н.-и. хим. ин-та, 1957(1958), вып. 5, 99—104

Изложен метод фильтрования металлич. натрия и его сплава с калием при помощи погружного фильтра, изготовленного из медной сетки. С. Крашенинников

64686. Исследование экономичности путем анализа энтропии. Гиберт (Untersuchung der Wirtschaftlichkeit durch Entropie-Analyse. Gibert R.), Dechema Monogr., 1956, 26, № 311—331, 65—74 (нем.)

Выведено ур-ние для определения обесцененной энергии Q', представляющей собой разницу между работами, производимыми в обратимом и реальном процессах: $\Phi_q' = \Phi_W + \Sigma_j \Phi_j (T_j - T_0)/T_j + \Sigma_k \Phi_{mk}(H_k - T_0 S_k)$, где $\Phi_q' = dQ'/d\theta$, $\Phi_W = dW/d\theta$, $\Phi_j = dQ_j/d\theta$, $\Phi_{mk} = dM_k/d\theta$, θ — время, W — механич. или электрич. работа, Q_j — кол-во тепла, подведенного при т-ре T_j; M_k — кол-во в-ва K, участвующего в процессе; T_0 — т-ра конденсации в идеальном обратимом процессе и H_k и S_k — теплосодержание и энтропия в-ва K. Ур-ние применено для расчета обесцененной работы при удалении теплой отработанной охлаждающей воды, нагревании путем смешения, теплообмене через перегородку, а также для расчета эффективности парового котла. В. Коган

64687. Некоторые вопросы теории теплообмена при ламинарном течении жидкости в трубах. Лабунцов Д. А., Теплоэнергетика, 1958, № 3, 55—60

Приведены решения некоторых задач теплообмена при гидродинамически стабилизированном ламинарном движении жидкости в круглой трубе. Для случая постоянного теплоподвода q дано решение ур-ния энергии без учета аксиальной теплопроводности (АТ). Получено общее выражение для температурного поля, позволяющее определить закон теплообмена в любом сечении трубы и длину x участка тепловой стабилизации: $x = 0{,}07\ \mathrm{Pe}\cdot d$, d — диаметр трубы. Решение ур-ния энергии с учетом АТ при постоянной т-ре стенки показало, что предельное значение Nu зависит от Pe; определен вид этой зависимости. Для случая $q = \mathrm{const}$ с учетом АТ обнаружено существование предельного $\mathrm{Nu} = 4{,}36$. Дан анализ возможных ошибок в расчете стабилизированного теплообмена, обусловленных пренебрежением АТ, а также показано, что в области $\mathrm{Pe} < 100$ эти ошибки могут быть существенными. Р. Артым

64688. К вопросу о теплообмене при турбулентном течении жидкости в трубах. Петухов Б. С., Кириллов В. В., Теплоэнергетика, 1958, № 4, 63—68

Выполнен теоретич. анализ теплообмена при турбулентном течении жидкости в трубах, основанный на законе изменения скорости по сечению трубы, полученном Рейхардтом (Reichardt, Z. f. angew. Math. u. Mech., 1951, № 7); при этом предположено равенство коэф. турбулентного обмена тепла и импульса. Для $0{,}7 < \mathrm{Pr} < 200$ результаты теоретич. расчета хорошо согласуются с опытными данными, а в области $\mathrm{Pr} < 0{,}1$ отмечены значительные расхождения. На основании анализа опытных данных, полученных при переменной вязкости как авторами, так и другими исследователями, установлено, что при нагревании жидкости $\mathrm{Nu} \sim (\mu_с/\mu_ж)^{-0{,}11}$, а при охлаждении $\mathrm{Nu} \sim (\mu_с/\mu_ж)^{-0{,}25}$, где $\mu_с$, $\mu_ж$ — вязкость жидкости при т-ре стенки и потока. Предложено новое ур-ние для расчета теплоотдачи: $\mathrm{Nu} = (\xi/8)\cdot \mathrm{Re}\cdot \mathrm{Pr}\,(\mu_с/\mu_ж)^{-n}[4{,}5(\xi)^{0{,}5}(\mathrm{Pr}^{2/3} - 1) + 1{,}07]^{-1}$, где $n = 0{,}11$ при нагревании и $n = 0{,}25$ при охлаждении жидкости; коэф. сопротивления вычисляется по ур-нию: $(\xi)^{-0{,}5} = 1{,}82 \lg \mathrm{Re} - 1{,}64$. Ур-ние справедливо в области $10^4 < \mathrm{Re} < 10^6$, $0{,}7 < \mathrm{Pr} < 200$ и $0{,}08 < (\mu_с/\mu_ж) < 40$. Известные ранее эмпирич. ур-ния справедливы в значительно более узких пределах изменения определяющих критериев. Ю. Петровский

64689. Теплоотдача при пульсирующем движении. Линке, Хуфшмидт (Wärmeübergang bei pulsierender Strömung. Linke W., Hufschmidt W.), Chem.-Ingr.-Techn., 1958, 30, № 3, 159—165 (нем.; рез. англ., франц.)

Произведено обобщение эксперим. данных, относящихся к теплоотдаче и гидравлич. сопротивлению при пульсирующем движении гомог. среды по каналу. Эксперим. значения коэф. теплоотдачи α и сопротивления Ψ сопоставлены с теоретич. величинами α_T и Ψ_T, полученными в результате рассмотрения теплоотдачи и сопротивления при пульсирующем квазистационарном движении (КД) среды. Теоретич. анализ КД выполнен для случая наложения друг на друга стационарного движения с постоянной скоростью по всему сечению канала и нестационарного движения с

мгновенной скоростью, изменяющейся по синусоидальному закону. Предположено, что при таком КД зависимость α_T и Ψ_T от мгновенной скорости остается такой же, как и при стационарном движении. Для использованных эксперим. α и Ψ пульсирующее движение создавалось поршневым насосом, попеременной подачей воздуха, взрывной волной камеры сгорания и колебаниями мембраны. В эксперим. работах частота пульсаций достигала 100 колебаний в 1 сек. Установлено, что при пульсирующем движении однородной среды в круглой трубе и режимах течения, соответствующих переходной области от ламинарного к турбулентному движению, эксперим. α выше α . Улучшение теплоотдачи объясняется усилением турбулизации потока в период замедления и уменьшением толщины пограничного слоя в период увеличения скорости. При пульсирующем движении сред с большим сопротивлением эксперим. α при малых частотах оказываются равными α_T и с увеличением частоты становятся меньше их. При одинаковой механич. мощности кол-во тепла, переданное через поверхность теплообмена при пульсирующем движении, меньше, чем при стационарном движении. Р. Артым

64690. **Графический метод расчета интенсивности теплообмена, конденсации и испарения в аппаратах, работающих с паро-воздушными смесями. Сполдинг** (Graphical method of calculating heat transfer, condensation and vaporization rates in processes involving water-steam-air mixtures. Spalding D. B.), Chartered. Mech. Engr., 1958, **5, № 3,** 100—102 (англ.)

Метод отличается использованием диаграммы энтальпия — состав для графич. решения ур-ний теплового баланса, а также применением вместо коэф. теплоотдачи h величины h/C_p (C_p — теплоемкость). Р. Артым

64691. **Закономерности тепло- и массообмена при кипении растворов. Лебедев П. Д., Сорокин А. Ф.,** Изв. высш. учебн. заведений, Энергетика, 1958, № 1, 80—85

Показано, что влиянием обычной диффузии и термодиффузии на теплоотдачу при кипении р-ров можно пренебречь и использовать для обобщения опытных данных по теплоотдаче при кипении р-ров критериальные зависимости, предложенные для однокомпонентных жидкостей. Данные по кипению р-ров в большом объеме обобщены ур-нием $Nu = 6{,}24 \cdot 10^{-4} \cdot Pe^{0{,}7} Pr^{0{,}40} K_p^{0{,}8}$. В качестве определяющего размера принято $l = \sqrt{\sigma/\gamma'}$, где σ — поверхностное натяжение, γ' — уд. вес жидкости. Критерии $Pe = (q/r\gamma'')\, l/a$, где q — тепловая нагрузка, r — т-ра испарения, γ'' — уд. вес. пара, a — коэф. температуропроводности. $K_p = Pl/\sigma$, p — давление. Приведены также ур-ния, обобщающие данные по кипению в трубах. А. Золоторевский

64692. **Теплоотдача в теплообменном аппарате со скребками. Скелленд** (Correlation of scraped-film heat transfer in the votator. Skelland A. H. P.), Chem. Engng Sci., 1958, **7, № 3,** 166—175 (англ.; рез. франц., нем.)

Исследована теплоотдача на стороне охлаждающейся и кристаллизующейся жидкости в лабор. и двух промышленных теплообменных аппаратах. Аппараты выполнены в виде двух горизонтальных стальных концентрич. труб; в кольцевом пространстве испаряется NH_3, охлаждая центральную трубу, в которой протекает охлаждаемая жидкость, частично замерзающая на внутренней поверхности центральной трубы. По оси аппарата расположен вал с двумя скребками, которые удаляют с поверхности трубы твердую фазу. Центральная труба лабор. аппарата имела внутренний диаметр $D_t = 75$ *мм* и поверхность теплопередачи $F = 0{,}064$ *м*², а промышленных аппаратов — $D_t = 100$ *мм*, $F = 0{,}74$ *м*² и $D_t = 100$ *мм*, $F = 1{,}12$ *м*². Опыты проведены с водой, глицерином и двумя сортами глицеринового масла при скоростях вращения вала $N = 7200 \div 45\,000$ об/час и т-ре испаряющегося NH_3 $t = -21° \div +6{,}5°$. Обработка полученных опытных данных, а также данных, содержащихся в работе Хоултона (Houlton H. G., Industr. and Engng Chem., 1944, **36**, 522), привела к эмпирич. критериальному ур-нию: $h_s D_t/k = 4{,}9\,(D_t \cdot v \cdot \rho/\mu)^{0{,}57} \times (C_p \cdot \mu/k)^{0{,}47}\,(D_t \cdot N/v)^{0{,}17}\,(D_t/L)^{0{,}37}$, где h_s — коэф. теплоотдачи на стороне охлаждаемой жидкости; k — теплопроводность жидкости; v — линейная скорость жидкости в осевом направлении; ρ — уд. вес жидкости; μ — вязкость; C_p — теплоемкость жидкости; L — длина канала. Величина $(D_s/D_t) = 0{,}75 \div 0{,}81$ и влияние ее не выявлено (D_s — диаметр вала). В опытах не была достигнута развитая турбулентность жидкости; вероятно, что в таких условиях значения показателей степени при критериях $(D_t N/v)$ и $(D_t \cdot v \ \rho/\mu)$ окажутся бо́льшими, чем в приведенном ур-нии. Ю. Петровский

64693. **Исследование теплоотдачи от стенки к воздуху в трубе с насадкой из стальных шариков. Батищев Я. Ф.,** Тр. Новочерк. политехн. ин-та, 1957, 70/84, 33—43

Исследование выполнено с трубой диаметром $D = 31{,}5$ *мм*, нагреваемой снаружи кипящей водой и заполненной насадкой (Н) из стальных шариков диаметром 2,45—14,3 *мм*. Высота слоя Н 518 *мм*. Т-ра стенки по высоте трубы измерялась медь-константановыми термопарами, т-ра воздуха на входе и выходе из Н — термометрами сопротивления в виде сеток. Получены ур-ния вида $\overline{Nu} = c\,(D/d)^m \cdot \overline{Re}_d^{\,n}$ (c, m и n — постоянные, d — диаметр шарика), характеризующие три области теплообмена в зависимости от значения $\overline{Re}_d$ (опыты велись в интервале значений $\overline{Re}_d = 7 \div 11 \cdot 10^3$). Установлены границы этих областей. А. Каган

64694. **Исследование конвективного теплообмена между гранулированным материалом и потоком газа. Круглов С. А., Скобло А. И.,** Химия и технол. топлив и масел, 1958, № 3, 23—30

Исследован конвективный теплообмен при противотоке гранулированного материала (ГМ) и воздуха в условиях движущегося плотного слоя, свободно падающих частиц и пересыпающегося слоя при значениях $D/d = 12 + 20$, где D — диаметр трубы, *м*, d — средний размер частицы, *м*. Опыты проводились в стеклянной трубе диам. 32 и 46 *мм*, снабженной теплоизоляцией и компенсационным электрообогревом. Предварительно нагретый воздух подавался в нижнюю часть трубы, частицы ГМ двигались противотоком сверху вниз и по выходе из аппарата поступали в калориметр. Определены значения коэф. A и показателя степени n в критериальном ур-нии $Nu = A \cdot Re^n$. Установлено, что в движущемся плотном слое имеет место интенсивный конвективный теплообмен, на который движение плотного слоя не оказывает влияния. Интенсивность конвективного теплообмена возрастает при теплообмене между газом и потоком падающих частиц; этот режим обеспечивает также миним. гидравлич. сопротивление. А. Каган

64695. **Теплоотдача от факела, образующегося при сжигании городского газа, к внутренней поверхности горизонтальных трубок, охлаждаемых снаружи водой. Тейлби, Аштон** (Heat transfer from town gas flames to water jacketed horizontal tubes. Tailby S. R., Ashton M. D.), Trans. Instn Chem. Engrs, 1958, 36, № 1, 1—12 (англ.)

Исследована теплоотдача к внутренней поверхности горизонтальной трубы диам. 75 *мм* и длиной 3660 *мм*, оканчивающейся вертикальным дымоходом высотой 2150 *мм*. Труба разбита на 12 участков длиной по 300 *мм*, каждый из которых снабжен самостоятельной водяной рубашкой, позволяющей производить определение тепловых нагрузок по участкам. Изучено влияние способа сжигания (горелки с поддувом воздуха и без него), конструктивных форм 5 различных горелок, избытка воздуха, длины трубы и интенсивности теплоотвода. Результаты представлены эмпирич. ур-ниями, выражающими влияние перечисленных факторов на теплоотдачу в различных частях трубы. Установлено, что теплоотвод оказывает существенное влияние на теплоотдачу, которое, однако, меньше, чем влияние остальных факторов. Выполнены измерения интенсивности излучения пламени на спец. установке, в которой использована труба диам. 75 *мм* и длиной 1830 *мм* со смотровыми стеклами; для измерений применен специально сконструированный радиационный пирометр. Получены ур-ния, определяющие относительное кол-во тепла, переданного излучением и конвекцией, пригодные для расчета жаротрубных котлов.

Ю. Петровский

64696. **Влияние звуковых колебаний на теплоотдачу факела, образующегося при горении городского газа. Тейлби, Беркович** (The effect of sonic vibrations on heat transfer from town gas flames. Tailby S. R., Berkovitch I.), Trans. Instn Chem. Engrs, 1958, 36, № 1, 13—25. Discuss., 25—28 (англ.)

Исследовано влияние звуковых колебаний частотой 600 и 1700 циклов в 1 сек. на теплоотдачу факела, образующегося при сжигании городского газа в вертикальной трубе высотой 1525 *мм*, охлаждаемой водой. Установлено, что в нижней части трубы коэф. теплоотдачи α возрастает в 2—3 раза (особенно резко это проявляется на участке длиной ~ 400 *мм*, считая снизу); в верхней части наблюдается незначительное уменьшение α. Для нижнего участка трубы протяженностью 400 *мм* получены эмпирич. ур-ния, характеризующие интенсивность теплоотдачи. Ю. Петровский

64697. **Теплопередача частично заполненных труб. Чуклин С. Г.**, Тр. Одесск. технол. ин-та пищ. и холодильн. пром-сти, 1957, 8, № 1, 51—62

Рассмотрены условия теплопередачи между воздухом и жидкостью (Ж), частично заполняющей сечение гладкой или оребренной трубы, при различных соотношениях смоченного и несмоченного периметров и получены приближенные ур-ния для подсчета эффективных значений коэф. теплопередачи. В случае частичного заполнения полная теплопередача трубы может быть определена как сумма тепловых потоков через смоченную и несмоченную стенки и определенной доли теплового потока, проходящей через сечение стенки трубы на уровне Ж. Полученные зависимости проверены на опытной установке с трубой диам. 57×3 *мм*, гладкой и снабженной ребрами диам. 150 *мм*, толщиной 1 *мм*; установлена достаточно хорошая согласованность теоретич. и эксперим. данных. Найдено, что с повышением уровня Ж в трубе h от 5 до 18 *мм* теплопередача повышается на 23%, но дальнейшее увеличение h практически не сказывается на общей тепловой нагрузке. Рассмотрены условия циркуляции Ж в испарительных аммиачных батареях типа «Каскад» и отмечено, что применение частично заполненных труб по сравнению с работой в заливном режиме увеличивает среднее значение коэф. теплопередачи от 7,0 до 7,65 *ккал/м² час · град* и понижает т-ру жидкого аммиака в батарее на 1,5°, т. е. применение их особенно эффективно в тех случаях, когда давление столба Ж оказывает существенное влияние на теплопередачу. Отмечены некоторые эксплуатационные преимущества батарей с частично заполненными трубами. А. Ровинский

64698. **Опытные зависимости для коэффициента теплопередачи конденсаторов паровых турбин. Берман Л. Д.**, Теплоэнергетика, 1958, № 4, 82—86

Крит. обзор иностранных, главным образом, американских работ. Библ. 20 назв. А. Ровинский

64699. **Расчет теплообменников и условия их работы. 3, 4. Слейд** (Heat exchanger design and operation. 3, 4. Slade Frank H.), Chem. Prod., 1957, 20, № 6, 240—242; № 7, 283—284 (англ.)

Обзор. Сообщение 2 см. РЖХим, 1958, 36468.

64700. **Загрязнение теплообменников. Шор** (Fouling in heat exchangers. Shore D. T.), Brit. Chem. Engng, 1958, 3, № 3, 141—142 (англ.)

В связи со статьей (РЖХим, 1958, 32713) автор показывает, что образование слоя отложений на теплообменной поверхности во всех практически важных случаях приводит к ухудшению условий теплопередачи и уменьшению эффективности теплообменника.

Ю. Петровский

64701. **Расчет холодильников-конденсаторов. Брас** (The design of cooler-condensers. Bras G. H. P.), Industr. Chemist, 1957, 33, № 394, 604—612 (англ.)

Предложен упрощенный метод расчета поверхностного холодильника-конденсатора для насыщ. парогазовых смесей; графич. способ определения условий на поверхности контакта газа и жидкости исключает необходимость в последовательных приближениях или сводит их к минимуму (РЖХим, 1958, 39856). Приведен пример расчета и показано, что результаты его хорошо совпадают с полученными по методу Колбёрна и Хоугена (Colburn A. P., Hougen O. A., Industr. and Engng Chem., 1934, 26, № 1, 178). Ю. Петровский

64702. **Нагревание и охлаждение даутермом. Алате** (Heating and cooling through the same medium — dowtherm. Alate P. D.), Paintindia, 1958, 7, № 10, 28—30 (англ.)

Приведены некоторые физ. свойства высокотемпературного теплоносителя — даутерма А и схема использования его для нагревания реакционных сосудов на одном из хим. предприятий Индии. А. Ровинский

64703. **Тепловой расчет установок для получения пара. Бюше** (Le calcul thermique des générateurs de vapeur. Buchet E.), Techn. et human., 1957—1958, 55, № 1, 47—65, 68—70; № 2, 31—58 (франц.)

Изложены методы расчета топок, котлов, экономайзеров, воздухоподогревателей; приведены соответствующие номограммы и таблицы. Библ. 11 назв.

З. Хаимский

64704. **Смешение в процессе горения в металлургических печах. Шёстранд** (Några blandningsförlopp vid förbränning i metallurgiska ugnar. Sjöstrand Erik E.), Jernkontorets ann., 1958, 142, № 1, 15—33 (шведск.)

64705. **Теплоизоляция из минеральной ваты. Янкелев Л. Ф.**, Стр-во предприятий нефт. пром-сти, 1958, № 3, 27—30

Указаны предельные т-ры применения и коэф. теплопроводности теплоизоляционных материалов из минер. ваты. Приведены сведения о конструктивном выполнении теплоизоляции аппаратуры в США. А. Р.

64706. **Регулирование производительности пароэжекторных холодильных машин. Шумелишский М.**, Холодильн. техника, 1958, № 2, 13—15 (рез. англ.)

64707. **Эвакуация и осушка холодильных установок. Уитман** (Then read evacuation and dehydration of refrigeration systems. Whitman Elliott R.), Refrig. Serv. and Contract., 1958, 26, № 2, 16—20, 22 (англ.)

Рассмотрены основные вопросы эвакуации и осушки холодильных установок перед заполнением их хладагентом. Ю. Петровский

64708. **Водо- и паросодержание при поверхностном кипении воды. Полетавкин П. Г., Шапкин И. А.,** Теплоэнергетика, 1958, № 4, 54—58

Экспериментально исследована зависимость коэф. водо- и паросодержания $I - \varphi$ и φ от тепловой нагрузки q, недогрева жидкости Δt, скорости циркуляции W и давления P при поверхностном кипении воды. Опыты проводились в замкнутом циркуляционном контуре, эксперим. участком которого являлась нагреваемая переменным электрич. током вертикальная труба из нержавеющей стали длиной 225 *мм* и внутренним диам. 5,6 *мм*. Определение $I - \varphi$ и φ осуществлялось измерением активности γ-излучения радиоактивной соли $Na^{24}Cl$. Т-ры жидкости на входе и выходе трубы измерялись хромель-копелевыми термопарами. Охвачена следующая область переменных: q до $2{,}5 \cdot 10^6$ *ккал/м² час*, $\Delta t = 3 - 100°$, $W = 0{,}7$—11,5 *м/сек* и $P = 7$—41 *ата*. Эксперим. значения φ представлены эмпирич. ур-нием: $\varphi = 1 - 12(W\Delta t/q)^{0,25}/P^{0,07}$, описывающим эксперим. данные с максим. отклонением ±20%. Указывается, что определение водо- и паросодержания в теплообменных аппаратах с большими q следует производить по ряду сечений, расположенных по длине канала. Р. Артым

64709. **Принцип соответствующих состояний в анализе диффузионных процессов. Кафаров В. В.,** Научн. докл. высш. школы. Химия и хим. технол., 1958, № 1, 176—179

Принцип соответственных состояний распространен на интенсифицированные диффузионные процессы, протекающие при больших скоростях потоков фаз. Показано, что ур-ние вида: $Nu = A \cdot Re_{*}^{m} Pr^{n}$, отвечающее пленочной теории массообмена, выражает принцип соответственных состояний при условии, что в качестве крит. состояния принимается чисто мол. перенос. Это условие оправдывается при наличии фиксированной твердой поверхности, когда существует ламинарный подслой, а скорость относительного движения фаз мала. При больших скоростях, когда существует свободная турбулентность, в качестве эталона сравнения выводится крит. точка, отвечающая ее возникновению: за крит. точкой фазы непрерывно инверсируются. Сравнение колич. характеристик процессов, осуществляемых при больших скоростях потоков фаз, производится (в пределах одних и тех же систем) на основании соотношений: $W/W_{кр} = [(L/G)/(L/G)_{кр}]^{m}$; $\Delta p/\Delta p_{кр} = [(L/G)/(L/G)_{кр}]^{m_1}$; $k/k_{кр} = [(L/G)/(L/G)_{кр}]^{m_2}$, где W — линейная скорость потока; Δp — сопротивление; k — коэфф. массопередачи; L — плотность орошения; G — весовая скорость газа (пара). Приведенные ур-ния позволили рассчитать абсорбционные и хемосорбционные процессы, протекающие при больших скоростях движения фаз. Ю. Петровский

64710. **Новые теоретические закономерности для расчета химической аппаратуры. Таганов Н. И.,** Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1958, вып. 45, 81—104

Дано в обобщенной форме ур-ние массопередачи между газом и жидкостью $[A\Gamma_1^{m_1} Re_{ж}^{m_2} Re_{г}^{m_3}]^{\ln D} = A'\Gamma_1^{m_1'} \cdot Re_{ж}^{m_2'} \cdot Re_{г}^{m_3^1}$, где Γ_1 — симлекс геометрич. подобия, из которого определяется размер аппарата; $Re_{г}$ и $Re_{ж}$ — критерии Re для газа и жидкости; A, A', m_1, m_2, m_3, m_1', m_2', m_3' — коэф. и показатели степени, определяемые экспериментально; D — функция, выражающая движущую силу процесса. Для проверки применимости выведенного ур-ния выполнено исследование абсорбции NH_3 водой из смеси с воздухом в колонне диам. 257*мм* с насадкой из фарфоровых колец 25×25×3 *мм* высота слоя насадки 2450 и 1225 *мм*. Опытами охвачены следующие значения переменных: скорость воздушно аммиачной смеси 51,8—153 *кг-моль/м² час*; плотность орошения 150—428,8 *кг-моль/м²час*; $Re_{г} = 425$—1255; $Re_{ж} = 14{,}7$—42; исходная конц-ия NH_3 в смеси 0,03—0,0833 мол. доли; т-ра воды 14—16°. Для проверки ур-ния использованы также данные других исследователей. Установлено, что ур-ние описывает зависимость между геометрич. размерами аппарата и величинами, характеризующими процесс, с достаточной точностью в значительном диапазоне изменения переменных. Показатели степени m_2, m_3, m_2', m_3' практически постоянны для многих систем, независимо от конструкции аппарата. Показатели степени m_1, m'_1 зависят от конструкции аппарата и физ. свойств системы. Решение ур-ния требует меньше времени, чем графич. интегрирование обычного ур-ния массопередачи. Ю. Петровский

64711. **Ректификация бинарных смесей. IX. Исследование эффективности насадочной колонны при ректификации смеси амиловый спирт-изоамиловый спирт. Окон-Гарсия, Мато-Васкес** (Rectificacion de mezclas binarias. IX. Estudio de la eficacia de una columna de relleno para la rectificación de la mezcla alcohol amílico activo-alcohol isoamílico. Ocón García J., Mato Vázquez F.), An. Real soc. esp. fís. y quím., 1957, 53, № 6, 469—478 (исп.; рез. англ.)

Исследована ректификация смеси амиловый спирт-изоамиловый спирт при различных весовых скоростях пара (0,84—2,84 *моль/час см²*) в насадочной колонне. Установленные при этом соотношения согласуются с полученными на системе бензол — четыреххлористый углерод. Для выявления зависимости высоты единицы переноса (HTU) от физ. свойств жидкости использована относительная весовая скорость, выражаемая отношением действительной весовой скорости в колонне к весовой скорости, соответствующей условиям захлебывания. Установлено, что HTU, отнесенная к паровой фазе, возрастает пропорционально $Sc^{0,25}$ (где Sc — критерий Шмидта для жидкости). Сообщение VIII см. РЖХим, 1958, 32736. Ю. Петровский

64712. **Исследование процесса дистилляции в молекулярном кубе центробежного типа. Малюсов В. А., Малофеев Н. А., Жаворонков Н. М.,** Хим. пром-сть, 1958, № 1, 31—36

Приводятся результаты исследования лабор. центробежного куба для молекулярной дистилляции, снабженного конич. ротором (1450 об/мин.) высотой 155 *мм* с общей поверхностью испарения 0,102 *м²*. Опыты проводились со смесью ди-2-этилгексилфталата и ди-2-этилгексилсебацината (ЭГФ-ЭГС), для которой коэф. разделения α_m в условиях непрерывного испарения не зависит от состава и определяется только т-рой. Отмечено, что вследствие разбрызгивания жидкости при ее кипении на роторе часть исходной смеси переносится в конденсат в виде капель; доля брызг в конденсате для исследованной смеси составляет 0,2 независимо от нагрузки аппарата по исходной смеси. Истинная скорость испарения, измеренная с учетом брызгоуноса, при т-рах дистилляции $t < 110°$ совпадает с теоретич., а при более высоких т-рах несколько ниже. Для определения разделительного эффекта были проведены три серии опытов при нагрузках $G = 1$—3,6 *л/час* и т-рах $t = 90$—135°; найдено, что зависимость числа теоретич. молекулярных тарелок (ТМТ) от t имеет слабо выраженный максимум, отвечающий ~0,75 ТМТ, причем с увеличением G этот максимум смещается в сторону более высоких т-р. При отсутствии брызгоуноса эффективность куба

практически не зависит от нагрузки и при $t = 120°$ близка к теоретич. (0,95 ТМТ). Приведены ур-ния для определения истинной скорости испарения, скорости дистилляции и к.п.д. аппарата. А. Ровинский

64713. **Зависимость между массообменом и сопротивлением жидкости на колпачковых и ситчатых тарелках. Плановский А. Н., Матрозов В. И., Чехов О. С., Соломаха Г. П.,** Химия и технол. топлив и масел, 1958, № 3, 30—33

В результате обработки данных около 700 опытов по массопередаче при абсорбции NH_3 водой на колпачковых и ситчатых тарелках установлена зависимость между коэф. массопередачи в газовой фазе, отнесенным к единице площади тарелки ($K_{\text{ог}} \cdot a$, *м/час*), сопротивлением жидкости газовому потоку ($\Delta p_{\text{ж}}$, *кг/м²*) и скоростью газа в свободном сечении колонны ($W_{\text{к}}$, *м/сек*): для колпачковой тарелки $K_{\text{ог}}a/\Delta p_{\text{ж}} = 355\, W_{\text{к}}^{1,32}$ и для ситчатой тарелки $K_{\text{ог}} \cdot a/\Delta p_{\text{ж}} = 240\, W_{\text{к}}^{0,76}$. При $W_{\text{к}} < 0,5$ *м/сек* уд. значение коэф. массопередачи $K_{\text{ог}} \cdot a/\Delta p_{\text{ж}}$ на ситчатых тарелках больше, чем для колпачковых, а при $W_{\text{к}} > 0,5$ *м/сек* — наоборот. Рассмотрен метод вычисления $K_{\text{ог}} \cdot a$ для других газожидкостных систем с использованием приведенных ур-ний. Ю. Петровский

64714. **Влияние тепловыделения на динамику адсорбции водяного пара. Глебова Л. И.,** Кислород, 1957, № 6, 11—18

Приведен анализ влияния тепловыделения в слое на процесс адсорбции водяных паров из воздуха, активированным глиноземом. Определено время защитного действия слоев глинозема при т-рах 0—40° и скоростях воздуха 0,2—1,5 *л/мин см²* и рассчитаны значения кинетич. коэф. β, который при скоростях $w = 600$ и 215 *см/мин* составлял 900 и 1100 1/мин, т. е. в отличие от изотермич. условий, когда β растет приблизительно пропорционально $\sqrt{w}$, в условиях опыта отмечено некоторое увеличение β при уменьшении w. Измерение т-р в слое сорбента показывает, что кривая изменения т-ры в каждой точке имеет максимум, совпадающий по времени с положением адсорбционного фронта; вследствие теплопотерь в окружающую среду значение максим. т-ры снижается по мере продвижения фронта адсорбции вдоль слоя. По определенным т-рам зерен в слое и результатам измерения статич. емкости при различных т-рах построены кривые изменения адсорбционной емкости вдоль слоя в различные моменты времени от начала работы. Установлено, что вначале, когда фронт адсорбции находится на небольшом расстоянии от входа и поверхность теплообмена с окружающей средой невелика, почти все выделяющееся тепло аккумулируется сорбентом и наблюдается наибольшее уменьшение его адсорбционной емкости. В дальнейшем поверхность теплообмена возрастает и вместе с уменьшением т-ры слоя растет его емкость, которая при очень большой длине слоя становится равной статич. Предложен метод приближенного расчета динамич. активности слоя сорбента с учетом его разогрева. А. Ровинский

64715. **Поглощение двуокиси углерода водными суспензиями. Позин М. Е., Копылев Б. А., Гуляева С. П.,** Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1957, вып. 43, 52—63

В качестве поглотителей использовались активированный уголь АГ, кварц, $BaSO_4$, $CaSO_4$, $Al(OH)_3$ и $Ca(OH)_2$. Адсорбция CO_2 проводилась из водн. р-ров с начальной конц-ией $X_0 = 0,05$—$0,005$ н. статич. методом: в р-р вводилось отмеренное кол-во поглотителя, колба встряхивалась, р-р через определенные промежутки времени отфильтровывался от твердой фазы и определялась остаточная конц-ия CO_2 в фильтрате. Установлено, что величина и скорость адсорбции CO_2 зависит от X_0 и дисперсности поглотителей; поглотительная способность мелкодисперсного $Al(OH)_3$ (< 0,056 *мм*) почти в 100 раз выше, чем у других исследованных веществ, и может достигать 143 *мг-экв/г* через 20 мин. при $X_0 = 0,03$ *г-экв/л*. Поглощение CO_2 частицами $Ca(OH)_2$ сопровождается растворением $Ca(OH)_2$, хим. р-цией р-ров $Ca(OH)_2$ и CO_2 с образованием $CaCO_3$ и адсорбцией CO_2 осадком $CaCO_3$. Общее кол-во связываемой CO_2 достигает 140—190 *мг-экв/г*, но основное кол-во падает на процесс образования новой твердой фазы. Опыты по определению скорости поглощения проводились путем барботирования при различных скоростях воздуха ($X_0 = 17$—40 об.%, т-ра 15°). Найдено, что скорость поглощения CO_2 плохо адсорбирующими в-вами не превышает соответствующих скоростей для чистой воды. При применении суспензий $Al(OH)_3$ и $Ca(OH)_2$ скорость поглощения CO_2 растет в десятки раз. А. Р.

64716. **Сушка газов активированным глиноземом. Миллер, Робертс** (The drying of gases with activated alumina. Miller A. W., Roberts C. W.), Industr. Chemist, 1958, **34**, № 397, 141—145 (англ.)

Экспериментально исследовалась сушка воздуха при пропускании его через слой активированного глинозема (АГ); измерялись падение давления Δp, динамич. активность и теплота адсорбции. Опыты по определению Δp проводились с гранулами АГ размером 8 × 8, 11 × 11 и 11 × 14 *мм* при скоростях воздуха 4,5—22,5 *м/мин*; найдено, что результаты измерений Δp лучше всего описываются ранее данным ур-нием (Ergun S., Chem. Engng Progr., 1952, **48**, № 2, 89—94). Теплота адсорбции водяных паров на АГ составляет в среднем 12 400 *кал/моль*, или приблизительно в 1,2 раза больше скрытой теплоты конденсации. Динамическая активность исследовалась в неизотермич. и изотермич. условиях (с охлаждением слоя АГ). Опыты проводились на колоннах высотой 900 и 750 *мм* при скоростях воздуха $G = 19$ и 13 *кг/м²мин* после очередной реактивации АГ при 200° в течение 3 час.; влагоемкость измерялась для случая, когда влажность отходящего воздуха соответствовала точке росы при т-ре —34°. Найдено, что влагоемкость линейно возрастает при увеличении начальной относительной влажности воздуха φ_0, причем при одинаковых значениях φ_0 влагоемкость при изотермич. сушке приблизительно на 65% выше. Исследовалось влияние скорости воздуха на влагоемкость АГ; найдено, что при увеличении G от 16 до 48 *кг/м² мин* влагоемкость падала от 10,7 до 6,2%. При определении оптимальной т-ры регенерации t_p опыты проводились при $\varphi_0 = 65$—69% и времени регенерации 3 часа; установлено, что при повышении t_p от 200 до 500° влагоемкость возрастает с 11,4 до 16,8%. Приведены характеристики промышленных установок для адсорбционной сушки воздуха при помощи АГ. А. Ровинский

64717. **Экстракция из растворов в противоточной инжекторной колонне. Гельперин Н. И., Лакумович А. Г., Листопадов М. В.,** Научн. докл. высш. школы. Химия и хим. технол., 1958, № 1, 193—198

Исследована работа инжекторной экстракционной колонны (ИК) высотой 2 *м*, диам. 50 *мм* с использованием двух систем: смесь нормальных бутиленов — ацетон — вода; смесь диеновых углеводородов C_4 — диэтиловый эфир — вода. Найдено, что в ИК концевой эффект намного больше, чем у экстракционных колонн других типов; эффективность ИК растет с увеличением скоростей истечения жидкостей из инжектирующих сопел; эффективность ИК в два раза выше тарельчатых, насадочных и распылительных колонн тех же размеров. Приведены данные о работе про-

...ленных ИК при извлечении диэтилового эфира из кубовых остатков после ректификации дивинила, показывающие перспективность промышленного применения ИК.

К. Садодынский

64718. **Работа зигзагообразной колонны. Рай, Бхадури** (Performances of zig-zag columns. Ray S. K., Bhaduri A. S.), Sci. and Culture, 1958, 23, № 7, 363—364 (англ.)

Изучена работа разбрызгивающей экстракционной колонны (К) зигзагообразной формы, в которой продольное перемешивание сплошной фазы сведено к минимуму. Проведено сравнение работы этой К с работой обычной разбрызгивающей К. Зигзагообразные К были составлены из колен, расположенных под углом к горизонтали в одном случае 67,5°, в другом 60°. Опыты проводили на системе вода — бензойная к-та — толуол. Толуол во всех случаях был дисперсной фазой. В области скоростей дисперсной фазы ниже крит. (15 *м³/м²час*) производительность зигзагообразных К выше обычных разбрызгивающих. Во всех случаях интенсивность экстракции уменьшается с увеличением скорости потока дисперсной фазы.

К. Сакодынский

64719. **Удаление воздуха из конденсаторов шнековых испарителей при помощи пароструйного вакуум-насоса (эжектора). Ермаков Б. Ф.**, Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 15, 191—192

Установлено, что удаление воздуха из конденсаторов экстракционных установок с помощью эжекторных вакуум-насосов, работающих на водяном паре при 4—5 *ати*, приводит к упрощению оборудования, сокращению эксплуатационных расходов, повышению взрывобезопасности аппаратуры (отсасываемые пары бензина и воздух разбавляются водяным паром) и значительному снижению расхода бензина.

А. Ровинский

64720. **Кристаллизация при охлаждении и перемешивании растворов барботирующим воздухом. Павлов В. М.**, Тр. Уральского н.-и. хим. ин-та, 1957 (1958), вып. 5, 291—308

Проведено исследование процесса кристаллизации в барботажных воздушных кристаллизаторах. Опыты показали, что при кристаллизации агрессивных или инкрустирующих р-ров могут применяться барботажные кристаллизаторы. Разработан и испытан способ введения воздуха в охлаждаемый р-р с омыванием внутренней поверхности сопла пленкой воды, предохраняющей место ввода воздуха от загрязнения. Определены оптимальные значения скорости воздуха в сопле, которые соответствуют для сопла диам. 32,5 *мм* с продольными канавками 20—30 *м/сек*. Расход воды при этом составляет 1,2—7,5 *л/час*. Приведена конструкция полупромышленного барботажного кристаллизатора периодич. действия емк. 4 *м³*. Наиболее перспективным аппаратом является непрерывный барботажный кристаллизатор колонного типа.

С. Крашенинников

64721. **Кинетика растворения хорошо растворимых веществ в неподвижном слое. Стрельцов В. В., Комаровский А. А.**, Тр. Новочерк. политехн. ин-та, 1957, 73/87, 92—106

Обобщены данные по массопередаче при растворении неподвижного зернистого слоя в вынужденном потоке растворителя. Получено критериальное ур-ние: $Nu_\sigma' = 0{,}38 \times (Pr')^{0{,}4} (Re^{0{,}2} + 0{,}102\, Re^{0{,}8})$, где $Nu_\sigma' = \beta_f/(D_{\sigma_0} \cdot \varphi_m)$ — диффузионный критерий Нуссельта; β_f — коэф. массопередачи, *м/сек*; D_{σ_0} — коэф. диффузии, отнесенный к поверхности равных шаров, *м²/сек*; φ_m — коэф., учитывающий влияние формы частиц на массопередачу; $Pr' = \nu/D$ — диффузионный критерий Прандтля; ν — кинематич. вязкость жидкости, *м²/сек*; D — коэфф. диффузии *м²/сек*; $Re = {}^2/_3 \{V_ф \cdot d_з/[(1 - V_{св}) \cdot \nu]\}$ — критерий Рейнольдса; $V_ф$ — скорость фильтрации, отнесенная к полному сечению аппарата, *м/сек*; $d_з$ — диаметр шара, имеющего тот же объем, что и зерно неправильной формы, *м*; $V_{св}$ — свободный объем слоя, *м³/м³*. Экспериментально определены коэф. массопередачи при растворении мелких фракций дробленой каменной соли в водн. р-рах NaCl при различных конц-иях — на входе, средних и в пограничном слое. Установлено, что при отсутствии влияния естественной конвекции конц-ия растворимого в-ва в жидкой фазе и в пограничном слое не оказывает влияния на величину β_f при диффузионном типе растворения. Естественная конвекция при растворении хорошо растворимых в-в даже при высоких числах Re (10—100) вызывает увеличение β_f в несколько раз. Для выяснения влияния естественной конвекции важнейшими критериями являются: значение Re и произведения $Gr \cdot Pr'$, где $Gr = (g \cdot l_0^3/\nu^2)[(\gamma_н - \gamma)/\gamma]$ — критерий Грасгофа для массопередачи, $g = 9{,}81$ *м/сек²*, l_0 — определяющий геометрич. размер, *м*, $\gamma_н$ — уд. вес среды в состоянии насыщения, *кг/м³*, γ — уд. вес среды, *кг/м³*. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 36488.

А. Каган

64722. **Исследование процесса сушки порошков и гранулированных твердых материалов в период падающей скорости сушки. Яги, Кунии, Окада, Тоябэ** (Yagi Sakae, Kunii Daizo, Okada Shoji, Toyabe Ryo), Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 8, 492—497 (японск.; рез. англ.)

Анализируя полученные ранее эксперим. данные (РЖХим, 1958, 32751), авторы установили, что граница между слоями высушенного и еще влажного материала постепенно перемещается вниз по мере уменьшения общего относительного насыщения материала влагой. Если материал состоит из грубых гранул с диаметром больше 0,27 *мм*, то скорость сушки может быть определена по ур-нию $dW/A\,d\theta = \lambda(t_{sm} - t_i)/\{r[l(1 - Y/Y_c) + \lambda/\alpha]\}$, где W — вес материала, A — поверхность испарения, θ — время сушки, r и λ — скрытая теплота испарения и теплопроводность воды, t_{sm} и t_i — максим. т-ра сухой поверхности и т-ра пограничной зоны между слоями высушенного и еще влажного материала, α — коэф. теплоотдачи, Y_c — относительное насыщение материала влагой, отвечающее критич. точке, l — толщина.

А. Ровинский

64723. **Улучшение теплопередачи в сублимационной сушилке. Эйблоу, Флосдорф** (Improved heat transfer system for freeze-drying. Abelow Ira M., Flosdorf Earl W.), Chem. Engng Progr., 1957, 53, № 12, 597—600 (англ.)

Исследовались оптимальные условия работы сублимационной сушилки для гранулированного материала (М): источник тепла, способ нагревания, толщина слоя М, время сушки. Опыты проводились с органич. суспензиями, содержащими частицы овальной формы со средним диам. ~4 *мм*; начальное влагосодержание М составляло ~10% и т. зам. —5°. Сушильный шкаф имел ряд противней (П) с двумя днищами, между которыми циркулировала нагретая жидкость; испытывались П полые и снабженные рядом вертикальных ребер. П изготовлялись из нержавеющей стали и алюминия с различной толщиной верхнего днища. Сушильный шкаф имел два полых пластинчатых конденсатора, охлаждаемых трехступенчатой холодильной машиной, воздух из шкафа удалялся вакуум-насосом до остаточного давл. ~0,05 *мм* рт. ст. М охлаждался до —30 ÷ —40° и размещался на П

слоем толщиной 4—24 *мм*. Затем в шкафу создавался предельный вакуум и в течение процесса сушки М поддерживался при начальной т-ре. Окончание сушки регистрировалось по повышению т-ры М, после чего нагревание прекращалось и т-ра П поднималась. Спустя некоторое время П и М принимали промежуточную т-ру, при которой М выдерживался еще несколько часов и затем определялась его остаточная влажность. Приведены графики изменения т-ры М и давления в шкафу при различных режимах, показывающие, что ребристые П при других одинаковых условиях позволяют увеличить производительность за счет увеличения толщины слоя М, интенсифицировать тепловую нагрузку сушилки и обеспечивать лучший температурный режим процесса. При т-ре сушки 40—100° лучшие результаты получены с ребристыми П, окрашенными в черный цвет. А. Ровинский

64724. Распределение температур в реакционной колонке для процессов, протекающих в диффузионной области. Шелечник М. М., Ж. физ. химии, 1958, 32, № 1, 152—156 (рез. англ.)

Дано приближенное решение задачи по определению температурного режима в реакторе для случая, когда диффузионное сопротивление процесса значительно больше хим. Рассмотрено распределение т-р в колонне, заполненной гранулированным твердым материалом (ТМ). Через колонну продувается смесь газов, один из которых реагирует с ТМ с выделением тепла. Предполагается, что время защитного действия слоя ТМ пропорционально его длине и газ взаимодействует с ТМ с бесконечно большой скоростью. Составлены дифференциальные ур-ния материального и теплового балансов системы, интегрированием которых получено расчетное ур-ние для определения т-ры ТМ и газа. Показано, что процесс нагревания состоит из двух периодов: пока р-ция в данной точке слоя еще не происходит, ТМ нагревается газом, нагретым в результате р-ции на предыдущих участках; при этом т-ра газа выше т-ры ТМ. Затем в результате р-ции в данной точке ТМ быстро разогревается и его т-ра становится выше т-ры газа; в дальнейшем ТМ быстро охлаждается в токе холодного газа, поступающего на р-цию. Рассмотрены три возможных типа распределения т-р в зависимости от соотношения скорости образующейся тепловой волны и скорости фронта р-ции. Выведенные ур-ния показывают только общие закономерности процесса и могут служить лишь для приближенной оценки значения т-р газа и ТМ.

А. Ровинский

64725. Реакционный аппарат. Шепард (Hypervelocity missile launcher. Shepard B. M.), Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № 12, 1967—1968 (англ.)

Приведено описание устройства для запуска ракет, которое может также применяться для проведения р-ций при высоких давлениях и т-рах (при произ-ве полиэтилена при давл. 2000 *кг/см*² и т-ре 400°, формальдегида из этанола и для гидрогенизации угля).

В. Сумм

64726. Исследование ударного дробления. Соотношение между работой, затраченной на дробление, и числом ударов. Накагава, Мацуи (Nakagawa Yuzo, Matsui Kunio), Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 12, 810—816 (японск.; рез. англ.)

Сообщается об эксперим. исследовании ударного дробления, которое осуществлялось падением стального шара на плунжер, помещенный в стальной матрице и установленный на кубике, изготовленном из измельчаемого материала. В результате получены графич. зависимости и эмпирич. ур-ния, устанавливающие связь между работой измельчения и числом ударов (ЧУ), а также указан способ определения оптимального ЧУ. Отмечается, что при среднем ЧУ работа линейно зависит от ЧУ. Б. Сумм

64727. Номограмма для вычисления степени наполнения горизонтальных цилиндрических сборников. Валерьянчик (Nomogram do obliczania stopnia napełnienia leżących zbiorników cylindrycznych. Waleriańczyk Edmund), Gaz. cukrown., 1958, **40**, № 3, 81 (польск.)

64728. Хранение хлора в баллонах. Неф (Chlorine and cylinder handling. Knef Richard A.), J. New England Water Works Assoc., 1957, **71**, № 4, 281—283 (англ.)

64729. Уплотнение плавающей крышки хранилищ. Уэтт, Хьюм (Floating-roof seal cuts product loss, needs no maintenance. Wett Theodore W., Hume H. V.), Chem. Process., 1957, **20**, № 7, 206—208 (англ.)

Сообщается, что на некоторых нефтеперегонных предприятиях в США применяют для уплотнения плавающих крышек (ПК) нефтехранилищ кольцо, заполняемое керосином и помещаемое в зазор между стенкой резервуара и ПК. Кольцо имеет стенку толщиной 1 *мм* и изготовлено из бутадиенакрилонитрилового синтетич. каучука, нанесенного на нейлоновую ленту. Из такого же материала изготовлена ребристая лента толщиной 4,80 *мм*, помещенная между кольцом и стенкой резервуара и прикрепленная к ПК. При изменении уровня кольцо и лента перемещаются вместе с ПК. Опыт эксплуатации показал, что износ ленты очень мал: при общем перемещении длиной 2,1 *км* по стенке со сварными швами и заклепками толщина ленты уменьшилась всего на 30%. Б. Сумм

64730 К. Типовые колонные аппараты. Каталог. Сост. Шуер А. М. М., Информ.-изд. отд. Всес. н.-и. и конструкт. ин-та хим. машиностр., 1957, 60, XII стр., илл., 11 р. 50 к.

64731 С. Химические аппараты. Минимальное расстояние между трубками в теплообменниках (Chemische Apparate. Innenrohre für Wärmeaustauscher. Mindestrohrteilung); Стандарт ГДР, TGL, № 3193, 1956 (нем.)

64732 П. Осаждение твердых частиц из аэрозолей (Perfectionnements à la précipitation à partir de suspensions gazeuses) [Gösta Lennart Flemmert]. Франц. пат. 1132480, 12.03.57

Описан метод осаждения взвешенных в газе тонкодисперсных твердых частиц (ТЧ) размером 5—500 *мμ* (частицы пигментов для лаков и красок). Поток разделяемого аэрозоля приводится в тесное соприкосновение с потоком другого аэрозоля, который содержит ТЧ того же в-ва более крупного размера 1—15 μ. При смешении обоих потоков тонкодисперсные ТЧ адсорбируются на поверхности более крупных ТЧ, после чего они вместе с последними относительно легко улавливаются в циклонах или фильтрах. Приведены примеры осаждения ТЧ SiO_2, SiF_4, $TiCl_4$, Al_2O_3 и Fe_2O_3. Во всех случаях достигнута степень улавливания ТЧ 93—98,5% вместо 41—67% без применения аэрозоля с более крупными ТЧ. Ю. Скорецкий

64733 П. Метод и аппаратура для удаления взвешенных твердых частиц из горячего газа. Дженкинс, Менарди (Method and apparatus for removing suspended solids from hot gas. Jenkins William O., Menardi Harold B.) [Whiting Corp.]. Пат. США 2778442, 22.01.57

Описывается установка для очистки горячих газов от твердых частиц посредством мешочных фильтров из стеклянной ткани с предварительным охлаждением газов до т-ры $\leqslant 370°$ распыляемой форсунками водой. При т-ре газов $< 260°$ охлаждающее устрой-

ство не используется, в связи с чем газы не содержат заметного кол-ва водяных паров. При т-ре > 260°, несмотря на присутствие водяных паров, газы проходят сквозь фильтр при т-ре выше точки росы, что исключает конденсацию влаги на поверхности фильтров. При подъеме т-ры охлаждаемого газа выше установленной часть отходящих газов удаляется в атмосферу через управляемый клапан. Большинство операций по пуску и регулированию работы отдельных элементов установки производится автоматически.

Ю. Скорецкий

64734 П. **Усовершенствование электрофильтров.** Дейвис, Купер (Improvements relating to electrostatic precipitators. Davies Cecil Frederick, Cooper Herbert George) [Simon-Carves Ltd.]. Англ. пат. 740919, 23.11.55

Описывается устройство электрофильтра с осадительными электродами в виде пакета параллельных труб квадратного сечения, предназначенного для улавливания из газа взвешенных в нем капелек смолы. Электрофильтр состоит из корпуса квадратного сечения, поперек которого размещены гладкие металлические пластины; между этими пластинами укладываются ребристые пластины. В результате такой укладки образуется система параллельных труб квадратного сечения. При этом как пластины, так и ребра лишены выступающих внутрь труб острых кромок и углов, а все сварочные соединения выполняются до сборки пластин внутри корпуса, что позволяет сделать соединения гладкими.

Ю. Скорецкий

64735 П. **Способ и устройство для усиления циркуляции вспенивающихся жидкостей, инжектируемых газами или парами.** Зейдель (Verfahren und Vorrichtung zur Steigerung der Umwälzung schäumender, durch Einleiten von Gasen oder Dämpfen oder durch Verdampfung in Umlauf versetzter Flüssigkeiten. Seidel Max). Пат. ФРГ 1002290, 18.07.57

Для уменьшения уноса при циркуляции вспенивающихся жидкостей предложено устанавливать над рабочим резервуаром (Р) дополнительный Р с перегородками, в котором происходит разрушение пены и отделение газа; жидкость из Р стекает обратно.

Г. Марголина

64736 П. **Метод очистки фильтров** (Procédé pour décolmater les filtres) [Charles-Pierre Suppo]. Франц. пат. 1136692, 16.05.57

Фильтрат, проходящий сквозь фильтрующую перегородку (ФП) под влиянием собственного веса, откачивается насосом, расположенным выше уровня суспензии. Когда ФП засоряется, ее сопротивление возрастает, что приводит в действие реле, отключающее насос; в результате возникает обратный толчок фильтрата и ФП промывается. З. Хаимский

64737 П. **Способ очистки теплообменной поверхности.** Беркхолдер, Сколник (Method for effecting clean heat-transfer surfaces. Burkholder Alden H., Skolnik Leonard) [Industrial Rayon Corp.]. Пат. США 2787563, 2.04.57

Применяемая в произ-ве вискозного шелка коагулирующая жидкость подвергается регенерации путем упаривания в многокорпусной выпарной установке, причем образующийся вторичный пар содержит элементарную серу, которая выделяется на теплообменной поверхности следующего корпуса, нагреваемого этим паром. Для предотвращения этого явления во вторичный пар вводится через форсунку пихтовое масло из расчета 0,075—0,15 *кг* на 1 $м^2$ теплообменной поверхности; подача масла осуществляется периодически (2—3 раза в сутки) в течение 15—30 мин. При этом происходит смывание элементарной серы, образовавшейся на поверхности конденсации, и выпарные аппараты работают без перерыва длительное время. Ю. Петровский

64738 П. **Устройство для выпаривания и кристаллизации в вакууме.** Аояма Есио [Дайдо эхацу кабусики кайся]. Японск. пат. 2068, 19.04.54

Описана схема многокорпусной установки, работающей с повторным использованием охлаждающей воды; установка может быть применена, в частности, в произ-ве искусственного волокна. В. Зломанов

64739 П. **«Лестничный» аппарат для выпаривания и кристаллизации.** Пушнер (Treppenkristaller. Puschner Manfred). Пат. ФРГ 966173, 11.07.57

Аппарат представляет собой вертикальную трубчатую «лестницу» преимущественно квадратного сечения, составленную из последовательно соединенных колен под углом 90°. Р-р непрерывно стекает навстречу потоку нагретого воздуха, засасываемого вентилятором. Правильно чередующиеся повороты трубы вызывают местные завихрения воздушного потока. Тонкое диспергирование р-ра при стекании с острых граней вместе с перемешивающим воздействием воздушного потока интенсифицируют процесс выпаривания и препятствуют образованию отложений на стенках аппарата. В. Гриншпун

64740 П. **Способ проведения ионообменных реакций.** Хасселдер (Sätt vid jonbytesreaktioner. Hasselder W.) [Stamicarbon N. V.]. Шведск. пат. 151605, 27.09.55

Способ проведения ионообменных р-ций отличается тем, что адсорбируемый р-р проводят последовательно через две группы колонн с ионообменной смолой и последовательно их переключают. К. Герцфельд

64741 П. **Аппарат для непрерывной противоточной экстракции в системе жидкость — жидкость.** Яуэрник (Vorrichtung zur kontinuierlichen Gegenstromextraktion von Flüssigkeiten mit Flüssigkeiten. Jauernik Rudolf) [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ФРГ 1000349, 19.06.57

Предлагается конструкция горизонтального аппарата для проведения многоступенчатой экстракции. Смешение жидкостей осуществляется центробежными насосами, которые устанавливаются между отстойными камерами. Особенностью аппарата является наличие соединительных линий, связывающих смесительную камеру со слоем легкой жидкости в отстойнике последующей ступени и со слоем тяжелой жидкости в отстойнике предыдущей ступени. Соединительные линии проходят внутри аппарата.

К. Сакодынский

64742 П. **Метод и аппарат для непрерывной экстракции в системе твердое тело — жидкость.** Ханке (Verfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen Extraktion fester Stoffe durch Lösungsmittel. Hanke Karl) [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ФРГ 966219, 28.07.57

Предложена конструкция вертикального ковшового экстрактора (Э) для извлечения из твердых тел составных частей при помощи р-рителя. Свежий р-ритель стекает противотоком к поднимающемуся в ковшах твердому материалу. Нижняя часть Э разделена перегородкой на два резервуара; в одном из них собирается р-ритель, прошедший через группу поднимающихся ковшов. Отсюда р-ритель подается на несколько опускающихся ковшов, в которых движется прямотоком с твердым материалом, и стекает в другой нижний резервуар. Из этого резервуара р-ритель подается на другую группу опускающихся ковшов, расположенных несколько выше первой группы. Стекающий р-ритель попадает в первый дополнительный боковой резервуар, откуда подается еще выше; такой процесс на опускающихся ковшах повторяется несколько раз. К. Сакодынский

64743 П. Многоступенчатый кристаллизатор. Хакмут (Multi-stage crystallization apparatus. Hachmuth Karl H.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2743996, 1.05.56

Смесь в-в разделяется путем многоступенчатой кристаллизации с противоточным движением твердой и жидкой фаз. Нижняя часть цилиндрич. кожуха многоступенчатого кристаллизатора *1*, ось которого располагается с небольшим наклоном к горизонту, разделена перегородками *2* и приблизительно до половины по высоте окружена охлаждающей рубашкой *3*, разделенной перегородками *4* с отверстиями *5*. Внутри *1* смонтирован полый вал, *6*, обогреваемый теплоносителем и вращаемый электродвигателем. На *6* укреплены стержни *7*, снабженные скребками *8* и ориентированные через один в диаметрально противоположных направлениях. Под каждым *8* на *6* имеются лотки *9*, у которых вдоль оси одна стенка значительно ниже другой. Каждый лоток перекрывает перегородку *2* данного отделения и нависает над вышерасположенным отделением. Расплав смеси в-в подается в верхнее отделение *1* и, перетекая через *2*, перемещается к нижнему концу аппарата. В каждом отделении жидкость охлаждается и частично кристаллизуется, обогащаясь относительно легкоплавким компонентом. Образующиеся при этом кристаллы, обогащенные более тугоплавким компонентом смеси, соскребываются со стенок *1* проходящим в этом отделении *8*, попадают в расположенный под ним *9*, расплавляются там и расплав перетекает в вышерасположенное отделение. Предложена схема разделительной установки с двумя кристаллизаторами и паро-компрессионной холодильной машиной, в которой пары хладагента конденсируются в полостях валов, а жидкий хладагент испаряется в охлаждающих рубашках аппаратов. Для улучшения температурных условий и создания температурного градиента между двумя кристаллизаторами и внутри каждого аппарата предлагается в качестве рабочего тела холодильной машины применять смесь хладагентов с различными т-рами кипения.

А. Ровинский

См. также: Т-ры кипения под вакуумом 63698. Пароструйные насосы 64290. Насосы Рута 64292. Кислородные компрессоры 2149—2151. Смешение 65722. Барабанные вакуумфильтры 65746. Фильтровальные ткани 65747. Гидроциклоны 65750. Эмульгирование 65864. Теплопередача 64753, 64931. Холодильные установки 65818. Дозирование 64768. Хранение летучих жидкостей 65605. Ионообменное равновесие 63947. Сушка 65759, 66271. Ректификация 65762, 65765, 65799

КОНТРОЛЬНО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ. АВТОМАТИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ

Редакторы *А. М. Дробиз, Н. Я. Феста*

64744. Автоматическое регулирование в химической промышленности. Айзак (Automatic control in chemical industry. Isaac A. H.), Chem. Age, 1958, 79, № 2022, 682—684 (англ.)

За последнее время применение автоматич. регуляторов в хим. пром-сти чрезвычайно выросло. На примере одного из з-дов показано, что число регуляторов выросло с 50 в 1928 г. до 1200 в 1955 г. Применение автоматики (А) не только уменьшает численность персонала, но также значительно сокращает расходы на эксплуатацию произ-ва. Кроме того, возможен экономич. эффект от автоматизации за счет уменьшения требуемых размеров зданий (больше оборудования может быть размещено на открытом воздухе), уменьшения размеров аппаратов и уменьшения промежуточных емкостей. Приводится таблица, показывающая снижение годовых эксплуатационных расходов за счет автоматизации для двух одинаковых з-дов. Эти расходы составляют 2530 фунтов стерлингов для неавтоматизированного з-да против 1160 для автоматизированного. Основными источниками экономии являются: а) уменьшение расхода на зарплату; б) уменьшение потребления пара и N_2; в) уменьшение амортизационных расходов за счет повышения производительности на 10% при автоматизации. Общая стоимость А достигает 5—8% от стоимости з-да, включая подготовку площадки. По другим данным стоимость А составляет 5% от стоимости годовой продукции. Все эти цифры колеблются в зависимости от цены выходного продукта. Приводятся примеры значительной экономии от применения А. В некоторых случаях применение А на дистилляционных колоннах позволяет вместо 5 колонн устанавливать 4, что дает экономию от 10 000 до 15 000 фунтов стерлингов. Установка приборов стоимостью в 2500 фунтов стерлингов вместо газгольдера дает экономию в десятки тысяч фунтов стерлингов. С помощью А повышается безопасность произ-ва, в особенности при работе с токсичными и опасными в-вами. Причинами, замедляющими внедрение А, являются: а) высокая стоимость, вследствие чего полная автоматизация может быть достигнута только в несколько этапов, через несколько лет; б) отсутствие достаточного кол-ва квалифицированного персонала; в) недостаточная надежность работы приборов; г) некоторые нерешенные вопросы измерения, напр., измерения т-ры порошков, таблеток и листовых пластмасс при их вытяжке; д) проблемы регулирования по качеству продукта. И. Ихлов

64745. Исследования в области непрерывного управления. Холл (The search for continuous control. Hall Gordon B.), Canad. Chem. Process., 1958, 42, № 1, 82—83 (англ.)

Основными тенденциями в области автоматизации являются применение: а) регулирования процессов с помощью счетно-решающих машин; б) машин для автоматич. обработки данных измерений; в) автоматич. анализа потоков процесса, в том числе паровой хроматографии и ядерно-магнитного резонанса. Кроме того, ведутся работы по усовершенствованию анализаторов и систем подготовки пробы к ним, по расширению применения электронных систем измерения и регулирования и по повышению коррозионно- и вибростойкости приборов. В Канаде все приборостроительные фирмы являются дочерними предприятиями иностранных фирм, главным образом США. И. Ихлов

64746. Автоматизация производства. Вистингхаузен (Die Automatisierung — ihre Möglichkeiten und Grenzen. Wistinghausen Jochen), Keram. Z., 1957, 9, № 2, 64—68 (нем.)

Рассматриваются технич., экономич. и социальные проблемы, связанные с внедрением автоматизации в пром-сть. Особенное значение придается экономич. и социальной проблемам, которые, по мнению автора, в большей степени, чем технич. возможности, определяют границы распространения автоматизации.

П. Беренштейн

64747. Регулирующие приборы для небольших производств. Локлан, Кассиди (Process control instruments for the smaller user. Lauchlan A. D. E.,

Cassidy M. J. C.), Automat. Progr., 1958, **3**, № 4, 129—131, 143 (англ.)

Указывается на важность приспособления имеющихся процессов к автоматич. регулированию, что часто достигается простыми средствами. Для малых произ-в рекомендуется применение универсальных приборов (регистраторов-регуляторов). Приведено несколько примеров таких приборов. Для электрич. регулирования предлагается семипозиционное регулирование. В случае необходимости в непрерывном регулировании предпочтительны пневматич. регуляторы, в особенности в условиях коррозионной атмосферы. Разработана упрощенная модель обегающего устройства, способного контролировать 100—200 точек с записью параметров периодически или по требованию. И. Ихлов

64748. **Пути улучшения качества регулирования.** Фреде (Maßnahmen an Regelstrecken zur Verbesserung des Regelvorganges. Frede W. E.), Chem.-Ingr. Techn., 1958, **30**, № 4, 223—226 (нем.; рез. англ., франц.)

В качестве примера возможного улучшения объекта регулирования приводятся схемы регулирования т-ры и расхода. Приведена схема регулирования т-ры жидкого топлива для питания форсунок котла. Регулятор т-ры воздействует не на подачу греющего пара, а на байпасирование нагреваемой жидкости мимо нагревателя. В этом случае значительно уменьшается запаздывание системы. Клапан применен трехходовой. Для регулирования расхода необходимо искусственно увеличить постоянную времени объекта. Рекомендуется установка на линии между клапаном и измерителем расхода вспомогательной емкости. При этом можно заменить регулирование расхода регулированием уровня в емкости. Такими путями можно, в некоторых случаях, заменить изодромные регуляторы более дешевыми пропорциональными. И. Ихлов

64749. **Проблемы, связанные с применением измерительных приборов и автоматических регуляторов в химической промышленности.** Тушинский (Zagadnienia przyrządów mierniczych i regulatorów automatycznych w przemyśle chemicznym. Tuszyński Kazimierz), Pomiary, automat., kontrola, 1957, **3**, № 9, 345—349 (польск.)

Обзор существующего в СССР положения с выпуском измерительных приборов и элементов автоматич. регулирования процессов для хим. пром-сти: измерителей давления, т-ры, расхода жидкости и газа; электронных компенсаторов и мостов, pH-метров, фотоколориметров, нефелометров, анализаторов и других устройств. Обсуждается состояние этой проблемы в ПНР. Ю. Скорецкий

64750. **Обзор достижений британской промышленности измерительных приборов и прецизионных устройств.** Сухоцкий (IEA — przegląd osiągnięć brytyjskiego przemysłu przyrządów mierniczych i urządzeń precyzyjnych. Suchocki Edward), Pomiary, automat., kontrola, 1957, **3**, № 12, 467—470 (польск.)

Краткий отчет о посещении выставки «Измерительные приборы, электроника, автоматика», состоявшейся в Лондоне с 7 по 17 мая 1957 г. Ю. Скорецкий

64751. **Прогресс в производственной контрольно-измерительной аппаратуре.**— (Progress in process instrumentation.—), Industr. Chemist, 1957, **33**, № 394, 626—627 (англ.)

Обзор ряда статей, посвященных состоянию электронной счетно-решающей техники и применению ее для автоматизации управления производственными процессами. Указывается на прогресс в этой области, достигнутый США и Англией. Отмечаются возможности применения машин типа «Translator» (Англия) для регулирования процессов проката листовой стали. хим. процессов, произ-ва бетона и др. В частности, указывается на автоматич. выбор машиной одной наиболее экономичной программы из 150 программ проката листа, заложенных в машину, в зависимости от размеров стальной болванки, ее т-ры и пр. условий. А. Леонов

64752. **Достижения в области электронных вычислительных методов и автоматического контроля технологических процессов.** Мертенс (Neue Entwicklungen in elektronischen Rechenmethoden und automatischer Kontrolle in Produktionsprozessen. Mertens H.), Chem.-Ingr-Techn., 1958, **30**, № 3, 187—191 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассматривается применение электронных аналоговых машин для решения задач исследования динамики систем автоматич. регулирования. Автор также отмечает большие перспективы применения для контроля и управления хим. произ-вами обегающих устройств с цифровой регистрацией. М. Людмирский

64753. **Применение электронных вычислительных машин для расчета теплопередачи при нестационарном режиме.** Браун (Utilisation de calculateurs électroniques pour résoudre les problèmes de transmission de la chaleur en régime variable. Brown Gösta), Chauff.-ventil.-condit., 1957, **33**, № 10, 11—16 (франц.)

Описан метод расчета электронной счетной машиной теплопередачи через однородную стенку здания при периодич. изменении т-ры в течение суток. Стена разбивается на ряд слоев, а время на ряд промежутков; в основу разработки программы вычислений положен тепловой баланс каждого слоя в конце каждого промежутка времени. З. Х.

64754. **Периодический процесс, управляемый по скорости изменения параметров.** Бридлав (Batch process sequenced by rates of change. Breedlove H. B.), Control Engng, 1957, **4**, № 2, 117, 119 (англ.)

Некоторые соображения по автоматизации периодич. процесса депарафинизации пропана. Кратко описывается схема автоматизации и конструкция регуляторов, которые управляют процессом по скорости изменения давления и т-ры. Б. Вольтер

64755. **Автоматизированная установка.** Персонс (At this plant automation is no novelty. Persons Hubert C.), Rock Prod., 1957, **60**, № 3, 176, 178, 180—181 (англ.)

Описана промышленная установка по произ-ву бетона Terre Haut с высокой степенью автоматизации производственного процесса. На установке применены новые устройства автоматич. управления и регулирования: автоматич. весы и дозаторы для ингредиентов (песок, гравий, цемент) и воды, уплотнители бетона, вибраторы, электронагреватели воды и пр. Для передачи и регистрации распоряжений диспетчера на башни применен аппарат «Тельавтограф». Затворы бункеров и других устройств оборудованы пневмоприводами. Установка имеет лабораторию для экспресс-анализов бетона. А. Леонов

64756. **Последние достижения в области автоматизации производства бутылок.**— (Techniques modernes d'automation dans la fabrication des bouteilles.—), Usines aujourd'hui, 1957, № 44, 103—107 (франц.)

Описана технологич. схема автоматизированного з-да по произ-ву бутылок. Подготовка шихты и подача последней в печь полностью механизированы. Уровень стекла в печах регулируется электронным уровнемером. Подача капли на формовку производится пуансоном, который периодически выталкивает по одной капле через отверстие в дне тигля, установленного в конце канала, где происходит доводка т-ры стекла до т-ры, необходимой для формовки. Формовка производится на автоматич. машинах, а отжиг в тун-

нельных печах непрерывного действия с автоматич. регулированием температурного режима по всей длине канала. Укладка контейнеров с бутылками в штабели и их погрузка в вагоны механизированы.

З. Хаимский

64757. Прибор для определения распределения частиц по размерам. Кларк, Элленбоген («Pinpoint» particle distribution analyses... quickly... easily ...accurately. Clarke William C., Ellenbogen W. C.), Chem. Process., 1957, **20**, № 5, 180—181, 183 (англ.)

Сообщается о приборе (Микромерограф) для определения распределения по размерам частиц диаметром порядка 5—150 μ. Прибор состоит из седиментационной колонны, изготовленной из алюминиевой трубы диам. 90 *мм* и высотой 220 *см* и изолированной шлаковатой. В верхнюю часть колонны с помощью азота, подаваемого под давлением из баллона, диспергируется навеска помола. Диспергирующее устройство представляет собой конус, внутри которого находится тарелка, перемещаемая с помощью рычага вдоль оси конуса. При этом происходит изменение кольцевого зазора, через который производится диспергирование. Падающие частицы собираются на чашке весов, расположенных на дне колонны. Запись веса в функции времени осуществляется на регистрирующем миллиамперметре. Прибор комплектуется со специально спрофилированным лекалом, с помощью которого полученная диаграмма преобразуется в кривую распределения по размерам. Для частиц с размерами 10—100 μ длительность опыта составляет 1,5 часа.

Б. Сумм

64758. Измерение уровня раздела жидкостей. Часть II. Электрические методы измерения. Хакман (How to measure liquid interface levels. Part II. Electrical methods of interface level measurement. Hackman J. R.), ISA Journal, 1958, **5**, № 1, 60—63 (англ.)

Уровень раздела двух жидкостей (Ж) можно измерять электрокондуктометрич. методом. Для этой цели в Ж погружается фасонный электрод или группа электродов, погруженных на различную глубину. Датчик включается в мостовую схему. Метод пригоден при большой разнице в электропроводностях обеих Ж. Емкостный метод пригоден при различии в диэлектрич. проницаемости обеих Ж. Для измерений по изменению добротности катушки, помещенной в область уровня раздела, требуется различие в ВЧ-потерях в обеих Ж. В случае различия в прозрачности обеих Ж возможны оптич. методы измерения с помощью водомерного стекла или фотоэлектрич. устройства. В последнем случае в область уровня раздела погружаются два изогнутые светопровода из прозрачной пластмассы, позволяющие вывести наружу из Ж осветитель и фотоэлемент измерительного устройства. Возможны также звуковые методы измерения, использующие различие в скоростях прохождения звука в обеих Ж и тепловые методы, основанные на различии теплопроводностей. Часть I см. РЖХим, 1958, 50653.

И. Ихлов

64759. Новые приборы. Денсиметр.— (Apparecchi e strumenti di nuova produzione. Il d/M-Gauge.—), Energia nucl., 1957, **4**, № 6, 492—493 (итал.)

Прибор, позволяющий быстро производить измерения плотности и влажности во многих материалах, основан на различной степени поглощения ядерных излучений в материалах различной плотности или влажности. Для измерения в материал вводится зонд, содержащий источник быстрых нейтронов (радий и бериллий) для определений влажности или источник γ-лучей (цезий-137) для определений плотности. Возможная точность измерений: плотности до < 0,03 *г/см³* в интервале 1—3 *г/см³*, влажности до < 0,01 *г/см³* в интервале 0—100%.

Е. Стефановский

64760. Графическое решение задач регулирования расхода. Мартин (Solving lrow control problems graphically. Martin G. A.), Control Engng, 1957, **4**, № 12, 71—75 (англ.)

Предлагается графич. метод определения расхода через регулирующие клапаны. Для этой цели на график, на оси абсцисс которого отложен перепад давления, а на оси ординат — расход, наносится семейство кривых, соответствующих зависимости расхода через клапан от перепада давления на нем при различных степенях его открытия, и линия, соединяющая давление (на оси абсцисс), создаваемое насосом, с расходом (на оси ординат) через трубопровод при отсутствии клапана. Точки пересечения этой линии с семейством кривых определяют расход через клапан при данных степенях открытия с учетом сопротивления трубопровода. Для того, чтобы кривые расхода через клапан выражались прямыми линиями, рекомендуется шкалу давлений делать линейной, а шкалу расходов — квадратичной.

И. Ихлов

64761. Автоматическое регулирование температуры. Льебо (La régulation automatique des températures. Liébaut André), Mém. Soc. ingrs civils France, 1957, **110**, № 6, 531—553 (франц.)

Подробный обзор принципов и приборов для измерения и регулирования т-ры.

З. Хаимский

64762. Измерение высоких температур. I. Измерение температуры в печах и пламени (введение, методы). Смит. II. Измерение температуры термоэлектрическими и оптическими пирометрами. Хёсинквелд (De meting van hoge temperaturen. I. Meting van temperaturen in ovens en vlammen (inleiding, principes). Smit J. A. II. Temperatuurmeting volgens thermo-elektrische en optischpyrometrische methoden. Heusinkveld W. A.), Ingenieur (Nederl.), 1957, 69, № 45, 0.105—0.109; 0.109—0.112 (гол.; рез. англ.)

I. Приводится описание методов для измерения т-ры в печах и т-ры пламени в интервале 1000—3000° К. Отмечается неточность измерения т-ры пламени с помощью термоэлектрич. пирометров.

II. Рассматриваются принцип построения международной шкалы т-р по ряду стандартных реперных точек и способы интерполяции промежуточных т-р между ними. Излагается метод градуировки термопар и оптич. пирометров. Приводится способ определения т-ры поверхности тела с произвольной радиацией и оценивается пригодность ламп накаливания с вольфрамовой спиралью для градуировки оптич. пирометров.

М. Людмирский

64763. Измерение температуры термопарами. Влияние и учет температуры холодных спаев. Хунзингер (Temperaturmessung mit Thermoelementen. Der Einfluß der Vergleichstemperatur und seine Berücksichtigung I. Hunsinger Walter), Arch. techn. Messen, 1958, № 266, 57—60 (нем.)

Изменение т-ры холодных спаев термопары сдвигает на определенную величину характеристику термопары. Для устранения вызванной этим сдвигом погрешности необходимо внести соответствующую поправку в показания прибора. Эта поправка может быть внесена: а) расчетным путем; б) смещением нуля вторичного прибора (от руки или автоматически); в) введением в схему добавочной э.д.с., зависящей от т-ры холодных спаев. Рассматривается значение компенсационных проводов и указываются погрешности, вызываемые их неправильным применением. Приведены схемы автоматич. перестановки нуля гальванометров посредством биметаллич. пластинки и схемы термостатирования холодных спаев. Библ. 10 назв.

И. Ихлов

64764. **Автоматизация процессов разделения при помощи фотоэлементов и радиоактивных изотопов.** Гермес (Automatisierung von Trennverfahren mit lichtelektrischen Zellen und Radioisotopen. Hermes T.), Chem.-Ingr.-Techn., 1958, **30**, № 4, 213—219 (нем.; рез. англ., франц.)

При разделении жидкостей методом центрифугирования контроль процесса рекомендуется производить измерением мутности жидкостей. Для светлых жидкостей применяют фотоэлектрич. методы. Приводится популярное изложение основ фотометрии и принципиальные оптич. и электрич. схемы прибора для измерения оптич. плотности жидкостей. В случае жидкостей со значительной оптич. плотностью применение фотометрирования невозможно, и в этих случаях рекомендуется применять радиоактивные методы, измеряя поглощение или рассеивание радиоактивного излучения исследуемой жидкостью. Указанные выше методы измерения позволяют также автоматически регулировать процессы. И. Ихлов

64765. **Прибор для измерения вязкости, пластичности или консистенции пастообразных и высококонсистентных материалов.**— (Ein Meßgerät für die Messung von Zähigkeit, Plastizität oder Konsistenz pastenförmiger und hochkonsistenter Stoffe.—), Arch. techn. Messen, 1958, № 265, R 26 (нем.)

Разработанный фирмой Brabender oH, Duisburg am Rhein прибор «Plastograph» работает автоматически и непрерывно. Принцип действия прибора заключается в следующем: испытываемый материал загружается в мешалку, лопасти которой приводятся во вращение через редуктор (30 или 60 об/мин) реверсивным синхронным двигателем, корпус которого свободно закреплен в подшипниках вращения. Редуктор двигателя и лопасти мешалки сцепляются гибкой муфтой. За счет сопротивления, оказываемого исследуемым материалом, возникает реактивная сила, приложенная к корпусу двигателя, которая вращает его в сторону, противоположную направлению вращения лопастей. Величина реактивного вращающего момента, являющаяся мерой вязкости, пластичности или консистенции материала, передается на вторичный указывающий и регистрирующий приборы (весы). Для устранения влияния т-ры на точность измерения мешалка термостатируется путем подачи в обогревающую рубашку воды или масла. Прибор позволяет не только проводить измерение вязкости таких материалов, как искусств. смолы, битум, каучук, глина, цемент, формовочный песок, тавот, мази, масла, но и следить за изменением структуры этих материалов в зависимости от изменений технологии произ-ва. М. Людмирский

64766. **К непрерывным производственным анализам и регулированию процессов. Фиштер, Колвайл** (Towards continuous process analysis and control. Fishter G. E., Colvile R. F.), Automat. Progr., 1958, **3**, № 4, 121—125 (англ.)

Обзор различных приборов для контроля и регулирования процессов, главным образом основанных на оптич. методах. Автоматич. поляриметры выпускаются в различных модификациях и обладают чувствительностью 0,02° при шкале 5°. Существуют приборы такой же чувствительности со шкалой ±0,5°. Лабор. поляриметры обладают чувствительностью 0,002° при широком диапазоне измерений. Наибольшее распространение получили оптич. методы анализа, основанные на поглощении или отражении света в различных участках спектра, главным образом в ИК-части. Чаще всего применяют бездисперсные типы приборов, а дисперсные применяют обычно для лабор. анализов. Выпускаются спектрографы с фотометрированием отдельных участков спектра (поочередно или сразу) при помощи фотоэлементов. Флуоресцентный метод анализа с применением рентгеновских лучей применим для анализа ряда в-в, в том числе для определения тетраэтилсвинца в нефти. Этот метод пригоден для конц-ий от 0.5% и для элементов с атомным номером > 22. Спектрографы употребляются главным образом в металлургии. Методом рассеивания света можно определять содержание и размеры твердых частиц, взвешенных в газе. Для измерения линейных размеров выпускаются всякого рода толщиномеры, в том числе и фотоэлектрич. Метод пламенной фотометрии может применяться не только для анализа, но и для контроля мол. структуры простых газов. Важным методом контроля является масс-спектрометрия, позволяющая анализировать от 1 *мл* газа или 0,005 *мл* жидкости с чувствительностью до 10^{-4} по массе. Выпускаемые автоматич. рефрактометры имеют чувствительность 1% от шкалы в диапазоне шкал от 0,1 до 0,001 N. Фирма Hilger and Watts выпускает рефрактометр с чувствительностью 0,1% от шкалы 0,025 N. Фирма Zeiss выпускает рефрактометр полного внутреннего отражения, пригодный для непрозрачных жидкостей. Для анализа газа выпускаются рефрактометры, позволяющие определять 0,01% H_2 и CO_2 и 0,003% Cl_2. Чувствительность этого прибора $1{,}5\cdot10^{-8}$ N. Фотоэлектрич. приборы выпускаются также для определения цветности продуктов. При анализе бинарных смесей выбор метода анализа весьма широк. Для многокомпонентных смесей рекомендуется комбинирование нескольких методов. Особое внимание необходимо обращать на систему отбора и подготовки пробы. И. Ихлов

64767. **Автоматическое регулирование pH. Исида** (Ishida Shozo). Кэйсоку, J. Soc. Instrum. Technol., Japan, 1956, **6**, № 12, 598—603 (японск.; рез. англ.)

Описывается система регулирования pH в различных процессах с помощью спец. дозирующего насоса. Г. Людмирская

64768. **Применение дозирующих насосов для автоматизации химических производств. Шмидт** (Einsatz von Dosierpumpen zur Automatisierung chemischer Großanlagen. Schmidt Werner), Chem. Techn., 1958, **10**, № 3, 131—134 (нем.)

Наивысшая точность дозирования и смешения жидкостей достигается при помощи плунжерных дозирующих насосов (ДН). ДН выпускаются на расходы от нескольких *см*³ до многих *м*³ в час. Регулировка производительности ДН может производиться изменением хода плунжера от нуля до максимума, а также плавным изменением числа оборотов. Обе регулировки могут производиться от руки или автоматич. электрич., гидравлич. и пневматич. регуляторами, а также дистанционно. При необходимости точного смешения жидкостей несколько ДН устанавливаются на одной оси и приводятся в действие от одного мотора. При этом изменением оборотов регулируют общую нагрузку, а изменением ходов плунжеров — соотношение расходов. Приведены 14 принципиальных схем применения ДН в хим. произ-вах для автоматич. регулирования процессов подачи и смешения жидкостей. И. Ихлов

64769. **Регистрация данных. Доннелли** (Data logging. Donnelly W. J. A.), Industr. Chemist, 1958, **34**, № 397, 126—127 (англ.)

Краткое сообщение о разработке и испытании двух модификаций машин для автоматич. регистрации параметров фирмой Sunvic Controls Ltd. 1-я предназначена для эксперим. исследования технологич. процессов. Машина имеет 35 входов от термопар и 30 от пневматич. датчиков расхода, давления и т. п. 2-я, предназначенная для целей промышленного контроля, рассчитана на 400 точек контроля. Б. Вольтер

64770. Кристаллические выпрямители в измерительных приборах. Вухерер (Kristallgleichrichter in der Meßtechnik. Wucherer H.), Arch. techn. Messen, 1958, № 265, 41—44 (нем.)

Рассматриваются статич. и динамич. характеристики (а также схемы для их снятия), области применения и условия использования (температурные, частотные и пр.) кристаллич. диодов. М. Людмирский

64771 П. Устройство для измерения толщины слоя вещества на поверхности жидкости. Крофт, Витч (Floating matter thickness measuring apparatus. Croft Richard D., Veatch Franklin) [The Standard Oil Co.]. Пат. США 2782640, 26.02.57

Устройство представляет собой цилиндрич. контейнер из прозрачной пластмассы, утяжеленный на нижнем конце и открытый сверху. Контейнер на тросике опускается в измеряемую жидкость. Удаление жидкости производится через отверстия в нижней части контейнера. Толщина слоя в-ва определяется визуально по остатку в-ва в контейнере. А. Леонов

64772 П. Способ определения удельного веса движущихся жидкостей и суспензий. Хаглер (Means for determining specific gravity of fluids and slurries in motion. Hagler Thomas Waterman Sr.) [Georgia Iron Works Co.]. Пат. США 2768529, 30.10.56

Предлагается метод непрерывного автоматич. измерения уд. веса суспензий и светлых жидкостей. В трубопровод, по которому движется измеряемая среда, вмонтирована П-образная вставка такого же диаметра. Двумя дифманометрами измеряется перепад давлений на прямых участках П-образной вставки. При этом точки отбора импульсов для обоих колен находятся на одинаковых высотах. Исходя из закона Бернулли, показано, что при таком расположении уд. вес среды является линейной функцией от суммы измеренных перепадов и не зависит от статич. напора и скорости потока. Б. Сумм

64773 П. Электролитическая ячейка. Эйделсон (Electrolytic cell. Adelson Somuel L.) [Infilco Inc.]. Пат. США 2768135, 23.10.56

Предложена электролитич. ячейка для измерения электропроводности, окислительно-восстановительного потенциала, pH, конц-ии различных ионов в жидкости, движущейся по трубопроводу. Она изготовлена в виде отрезка трубы из неэлектропроводного материала, внутри которого укреплен электрод из благородного металла. Электрод сравнения (напр., каломельный) размещен вне трубопровода и соединен с ним капилляром. Для устранения диффузии ионов измеряемой жидкости в сосуд с электродом сравнения создается противоток соответствующего электролита, для чего капилляр подключается к трубопроводу или в сужении трубки Вентури, или на всасывающей линии насоса, или через трубку Пито. В. Ельцов

64774 П. Проточный сосуд для измерения концентрации ионов, например величины pH. Энгельхардт, Кестнер (Durchflußgefäß zur Messung der Ionenkonzentration, z. B. des pH-Wertes. Engelhardt Heinz, Kästner Wilhelm) [Hartmann & Braun A.-G.]. Пат. ФРГ 955998, 10.01.57

Предлагается конструкция проточного сосуда для измерения величины pH р-ров, в который погружаются сравнительный и измерительный электроды, а также датчик т-ры, обеспечивающая возможность работы при повышенных давлениях и т-ре. М. Людмирский

64775 П. Дозатор сыпучего материала с соленоидным приводом. Мерсер (Solenoid operated powdered material dispenser. Mercer Glenn E.) [Superior Manufacturing Co.]. Пат. США 2782962, 26.02.57

Предлагается конструкция контейнера с соленоидным приводом заслонки в разгрузочном желобе. Г. Л.

См. также: Автоматич. контроль и регулирование содержания сухих в-в при непрерывно-поточном производстве сгущенного молока с сахаром 65885. Автоматич. регулирование напряжения при электролизе 65062. Приборы в цементной пром-сти 65218, 65219. Автоматич. прибор для определения т-ры и влажности среды пекарной камеры 65844. Радиоактивные толщиномеры в стекольной пром-сти 65159. Измерение т-ры в кольцевых печах 65129. Применение пламенного фотометра в стекольной пром-сти 65158. Обзор аналитич. приборов 64160. Автоматич. вискозиметр 64765. Газоанализатор для обнаружения паров галоидов 64918. Контроль pH при варке сульфитной целлюлозы 66235. Сахариметры 65739. Ультрафиолетовый газоанализатор для определения бензольных углеводородов 65571. Акустич. методы определения качества бетона 65242

КОРРОЗИЯ. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

Редактор *И. Я. Клинов*

64776. Успехи в области защиты от коррозии в 1957 г. Кемпбелл (Corrosion highlights in 1957. Campbell R. A.), Canad. Chem. Process., 1958, 42, № 1, 51—52 (англ.)

Изучалась коррозионная стойкость Ti, стойкость Al-сплавов в контакте с древесиной в морских условиях, коррозия металлов высокой чистоты в воде при высоких т-рах и давлениях и разрабатывались новые марки легированных сталей. При изучении коррозионного растрескивания (КР) Cr-Ni-нержавеющих сталей в р-рах хлоридов установлено, что с увеличением содержания Ni склонность к КР сначала возрастает, а затем падает. КР не наблюдается в сплавах на Ni-основе (типа инконель). Электронномикроскопич. исследования показали образование тонких пленок Cr_2O_3 в точках разрушения; Cr_2O_3 отсутствует, если нет КР. В области катодной защиты разработано применение платинированных серебряных и медных анодов для защиты подводных лодок и морских судов. Для подземных трубопроводов разработано покрытие на основе микрокристаллич. воска и полихлорвинила, каменноугольной смолы и эпоксидной смолы. Внедрены новые фтороэластомеры, полиуретановые резины и эпоксидные смолы с пигментированием графитом. А. Шрейдер

64777. Проблемы коррозии в энергетических установках. Хююрюляйнен (Korroosio voimayhtiön probleemina. Hyyryläinen E. S.), Tekn. aikakauslehti, 1958, 48, № 2, 50—54, 58 (финск.; рез. англ.)

64778. Электровосстановительные процессы на окисленной стали. III. Электровосстановление окислов железа. Афанасьев А. С., Чанкова Е. Н., Ж. физ. химии, 1956, 30, № 11, 2525—2532

Исследовался процесс электровосстановления фазовых окисных слоев различного происхождения на поверхности стали в 1,5 н. КОН путем снятия кривых заряжения. В результате исследования установлено, что восстановление окисного железа на поверхности окисленной различными способами стали вызывает появление воспроизводимых задержек на поляризационных кривых. Изучены факторы, влияющие на эти задержки, и определены величины эффективного потенциала этого процесса для окисных слоев различного происхождения и вычислены при некоторых упрощающих допущениях соответствующие величины перенапряжения. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 4950. П. Щиголев

64779. Исследование кинетики коррозии кадмия в кислоте. Уивер, Линч (A kinetic study of acid corrosion of cadmium. Weaver Henry, Jr, Lunch

Cecil C.), Corrosion, 1958, 14, № 1, 31—32 (англ.)

Изучена кинетика растворения Cd в HCl 0,010 н. и некоторых других конц-ий, рассчитаны значения константы скорости растворения *K* в *моль/сек·см²*. Испытания проводились при скорости вращения образцов 380—1200 об/мин. Периодически определялась электропроводность р-ра. Увеличение конц-ии Cd-ионов в ходе саморастворения можно было установить с помощью спец. калибровочных измерений электропроводности р-ра. Практически постоянное *K* устанавливалось уже при скорости вращения 800—900 об/ мин. Конц-ия Cd-ионов в р-ре возрастала пропорционально времени соответственно р-ции нулевого порядка. Рассчитанные по наклону прямых значения *K* были несколько выше у образцов, полученных электроосаждением или горячим кадмированием. Отмечается роль гомогенизирующего отжига в атмосфере N_2, способствующего лучшей воспроизводимости результатов. Влияние т-ры на скорость саморастворения в интервале 15—35° согласуется с ур-нием Аррениуса. Энергия активации коррозии Cd в 0,005—0,020 н. HCl находится в пределах 1—2 *ккал/моль*. А. Шаталов

64780. **Химическое и электрохимическое сходство коррозионных процессов. Ван-Рейсселберге** (Chemical and electrochemical affinities of corrosion processes. Van Rysselberghe Pierre), Corros. Technol., 1958, 5, № 2, 49—52, 62 (англ.; рез. франц., нем.)

На примере вытеснения Н-ионов ионами Zn в кислом р-ре проведен общий термодинамич. анализ электрохим. растворения металлов, в основу которого положены представления термодинамики необратимых процессов. Рассмотрено течение коррозионного процесса с учетом поляризационных явлений на аноде и катоде, в условиях аэрированного р-ра, в присутствии окисляющих замедлителей коррозии. Функция последних связывается с переводом металла в пассивное состояние в результате резкого увеличения плотности анодного тока. Изложены основы катодной защиты металлов. А. Шаталов

64781. **Установка для измерения коррозионного тока. Влияние некоторых ионов на поляризационную кривую. Китагава, Сэра, Цудзиока** (Kitagawa Hiroshi, Sera Sumiko, Tsujioka Akira), Босёку гидзюцу, Corros. Engng, 1957, 6, № 6, 341—346 (японск.; рез. англ.)

Сконструирована новая установка для измерения коррозионного тока. Во время измерений установлено, что наличие некоторых ионов в р-ре влияет на ход катодной поляризации отдельных металлов и сплавов. В. Левинсон

64782. **Коррозия магния. IX. О сольватации ионов в смешанном растворителе вода — этиловый спирт. X. Содержание в водном растворе ионов более благородных металлов, чем магний. XI. О стадии, определяющей скорость реакции с участием гидратной воды при коррозии магния в водных растворах нейтральных солей. Вада**, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 2, 391—395; № 5, 762—766; Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1957, 25, № 4, 164—165, E 33 (японск.; рез. англ.)

IX. LiCl растворяли в смеси $H_2O = C_2H_5OH$ различной конц-ии и изучали коррозионные р-ции Mg в этих р-рах. Энергия активации коррозионной р-ции Mg при конц-ии $C_2H_5OH > 20$ резко уменьшается. Произведение уд. электропроводности LiCl на вязкость р-рителя или иначе говоря постоянная Вальдена при конц-ии C_2H_5OH 25% резко уменьшается, что объясняется увеличением кажущегося радиуса иона. При растворении LiCl в смеси $H_2O—C_2H_5OH$ при конц-ии $C_2H_5OH >$ $>40\%$ происходит уменьшение емкости; имеет место контракция р-ра. Теплота растворения LiCl в смеси $H_2O—C_2H_5OH$ резко уменьшается при конц-ии C_2H_5OH $\sim 20\%$. Это происходит вследствие того, что гидратирующие молекулы H_2O постепенно замещаются молекулами C_2H_5OH, энергия сольватации каждой из молекул уменьшается и одновременно уменьшается число сольватирующих молекул.

X. Коррозия Mg в водн. р-ре KCl, содержащем небольшое кол-во $CuSO_4$ или же $CoSO_4$, протекает в 2 этапа: 1-й этап — осаждение металлич. Cu^{2+} или Co^{2+} и 2-й — образование на катоде в результате их осаждения местных элементов. Была измерена энергия активации каждой из этих р-ций при различных т-рах. Установлено, что энергия активации при осаждении Cu^{2+} или Co^{2+} почти равна 0. Энергия активации при осаждении Cu^{2+} и Co^{2+} и энергия активации катодной р-ции уменьшаются по мере повышения т-ры р-ции, причем коэф. их уменьшения одинаков. Коэф. уменьшения энергии активации вследствие повышения т-ры р-ции выше при содержании $CoSO_4$, чем при содержании $CuSO_4$. В тех случаях, когда в р-ре содержится $CuSO_4$, коэф. уменьшения энергии активации тем выше, чем выше конц-ия $CuSO_4$. Ионы благородных металлов, содержащиеся в травильном р-ре, частично осаждаются на поверхности Mg, а частично они адсорбируются $Mg(OH)_2$, образующейся в процессе р-ции. Скорость катодной р-ции зависит от перенапряжения водорода на катоде, поэтому при выражении энергии активации катодной р-ции можно пользоваться ур-нием Тафеля. З. Завьялов

XI. Процесс коррозии Mg в водн. р-рах нейтр. солей можно представить следующими р-циями: $Mg_{тв} + 2H_2O \rightarrow$ $\rightarrow Mg_{тв} \cdot 2H^+ + 2(OH)^-$ (I), $Mg_{тв} \cdot 2H^+ \rightarrow Mg^{2+} + H_2$ (II). В этих р-циях принимают участие молекулы гидратной воды. С другой стороны, Mg образует с другими, более благородными металлами, местные элементы, которые дают р-ции: на аноде $Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^-$ (III), на катоде $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ (IV). Измеряя объем выделяющегося на обоих электродах электролитич. ячейки Mg | KCl 1 н. | Pt H_2 при разном напряжении, автор исследовал зависимость между электродной р-цией и р-цией гидратной воды. H_2, выделяющийся на Mg-аноде, является результатом р-ций I и II; р-ция IV определяет кол-во H_2, выделяющегося на Pt-катоде. Измерялись скорости р-ции IV v_{Pt}, р-ции II v_{Mg} и их соотношение $\alpha = v_{Pt}/v_{Mg}$ при разных т-рах (20, 25, 30, 35 и 40°) и напряжениях на зажимах (—2,0,2,4 и 6 *в*). Значения v_{Pt}, v_{Mg} и α слегка растут с повышением т-ры и заметно растут с увеличением напряжения. Это указывает на то, что стадией, определяющей скорость р-ции с участием гидратной воды, является р-ция II, а энергии активации обеих р-ций значительно падают с ростом напряжения. Сообщение VIII см. РЖХим, 1958, 47109. Резюме автора

64783. **Реакция цинковой пыли с водой или бихроматом калия. Имаи** (Imai Hiromu), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 10, 735—738 (японск.)

С целью определения характера р-ции, происходящей при погружении Zn в воду или р-р K_2Cr_2O7 (I), поставлены опыты, в результате которых установлено: 1. Окисление порошка Zn в воде происходит довольно быстро и прямо пропорционально времени его нахождения в воде. Точно таким же образом идет и образование окислов Zn. Скорость окисления порошка Zn, полученного методом дистилляции при т-ре воды 25°, равна $3{,}2 \cdot 10^{-3}$ моль% в день. Окисление измельченного порошка Zn происходит несколько быстрее. При проведении опытов во всех случаях применялась дистил. вода. 2. Если порошок Zn в течение одного месяца находится в воде, где растворен $NaNO_3$, то в воде обнаруживается NH_4^+ и выделяется в большом кол-ве

водород. 3. В р-ре I ZnO вступает в р-цию с I и частично образует пленку из $ZnCrO_4$, которая почти не растворяется в смешанном аммиачном р-ре (2 *г* NH_4Cl, 3 *см*^{3} крепкого аммиака на 50 *см*^{3} воды). 4. Порошок Zn до р-ции с I имеет темно-серый цвет, а после р-ции светло-серый (что объясняется, очевидно, образованием пленки $ZnCrO_4$). Содержание Cr в пленке ~ 0,08%. 5. Первые 30 дней окисления совершенно не наблюдается: после 30 дней оно происходит весьма медленно. Следовательно, можно считать, что пленка из $ZnCrO_4$ весьма хорошо противостоит коррозии.

М. Гусев

64784. **Ускоренное окисление жаропрочных сплавов при загрязнениях соединениями натрия и некоторыми продуктами сгорания мазута. Каннингем, Брасунас** (Accelerated oxidation of high temperature alloys as influenced by contamination with sodium compounds and certain fuel oil ash components. Cunningham Goerge W., Brasunas Anton deS. Tenn. Univ. Metallurgy Div. Dept. Chem. Engng, Knoxville, 1955, 82 pp. ill. Ref., U. S. Govt Res. Repts, 1957, 28, № 4, 225 (англ.)

Результаты высокотемпературных коррозионных испытаний жаропрочных сплавов показывают, что наибольшей агрессивностью обладает смесь состава (в %): Na_2SO_4 20, V_2O_5 80. Добавки CaO, SrO и C снижают коррозионную активность смеси.

А. Поляк

64785. **Структурная характеристика коррозии алюминиевых сплавов в воде при 300°. Карльсен** (Structural features of corrosion of aluminum alloys in water at 300° C. Carlsen Kurt M.), Corrosion, 1958, 14, № 1, 71—73. Discusc., 73—74 (англ.)

Проведены испытания образцов ряда Al-сплавов (с присадкой Ni, Fe, Ni + Fe, Cu и Ni + Si) при погружении их в дистиллят, нагретый до 300°, путем металлографич. исследования образцов после опыта под микроскопом. Результаты опытов показали, что чем выше соотношение площадей участков основного металла (Al) и эвтектика (Э) Al — Ni, тем сильнее коррозия на участках расположения Э. Этим объясняется важность тонкого диспергирования катодной фазы Э. Равномерная коррозия Al, усиливаемая этой катодной фазой, связана с повышенной щелочностью р-ра у катодных участков. Коррозионное поведение Al — Ni — Fe-сплавов определяется равномерным распределением вторичной фазы, состоящей из всех 3 этих металлов. Отмечается, что механизм коррозионной стойкости Al-сплавов с присадкой Ni + Si и Cu недостаточно ясен.

А. Мамет

64786. **Точка росы и коррозийная активность дымовых газов. Шицман С. Е.**, Теплоэнергетика, 1958, № 5, 74—77

Обзор. М. Мельникова

64787. **Теоретические соображения по вопросам коррозии скважин, из которых производится добыча малосернистой нефти с небольшим содержанием воды.** (Theoretical aspects of corrosion in low water producing sweet oil wells.—), Corrosion, 1958, 14, № 1, 51—53 (англ.)

Установлено, что основными факторами, вызывающими коррозию скважин, из которых производится добыча малосернистой нефти с небольшим (⩽3%) содержанием воды, являются продукты гидролиза неорганич. солей. Последние могут откладываться на металлич. поверхности в виде тонкой пленки или затвердевшей окалины (О), образованной малорастворимыми сульфатами, заключающими в себе более агрессивные и растворимые хлориды. Образование местных гальванич. пар: металл — компоненты О усиливает коррозию. Механизм образования О представлен следующим образом. При определенных условиях частицы воды и взвешенного парафина, являющиеся носителями неорганич. солей из сырой нефти, образуют рыхлый, постепенно уплотняющийся слой О. Состав и свойства О зависят от кол-ва и физ. свойства примесей сырой нефти. Скорость коррозии зависит от того, из каких компонентов состоит О и от проницаемости последней. Для обнаружения и оценки коррозии в рассматриваемых условиях обычно применяемые методы непригодны; рекомендуется анализировать отдельные компоненты (кислотные эмульсии, неорганич. соли, углеводородную массу) в жидком виде.

В. Левинсон

64788. **Реакции в системе гидроокись натрия — никель. Матьюс, Кру** (Reactions in sodium hydroxide — nickel system. Mathews D. M., Kruh R. F.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 1, 55—58 (англ.)

Для определения скорости коррозии в первичном контуре теплообмена атомного реактора исследовались р-ции в системе NaOH — Ni при т-ре до 1000° в условиях вакуума при наличии в системе H_2, H_2O, Na_2O, NiO, Na_2NiO_2: это показало, что взаимодействие NaOH и Ni в вакууме начинается при 600°. Предложены ур-ния р-ции взаимодействия в условиях вакуума при различных т-рах: $2NaOH + Ni \rightarrow NiO + Na_2O + H_2$ (разрушение Ni); $2NaOH + NiO \rightarrow Na_2NiO_2 + H_2O$ (образование соли); $Ni + Na_2NiO_2 \rightarrow 2NiO + 2Na$ (восстановление Na).

Я. Лапин

64789. **Образование пустот в окислах железа. Джункер, Мьюснер, Берченалл** (Cavity formation in iron oxide. Juenker D. W., Meussner R. A., Birchenall C. E.), Corrosion, 1958, 14, № 1, 57—64 (англ.)

Рассмотрено явление возникновения пустот в толще плотного слоя окислов железа при глубоком высокотемпературном окислении Fe-образцов. Такие полости хорошо заметны на поперечных разрезах цилиндрич. образцов и возникают за счет частичного отслаивания от основного металла растущей окисной пленки под влиянием внутренних напряжений. Наряду с этим, результатом продолжительного окисления при высокой т-ре может стать полное отслаивание окисной пленки от металла или же образование отделяемых тонких чешуек. Как показано авторами, процесс высокотемпературного окисления цилиндрич. образцов при некоторых упрощающих предпосылках характеризуется симбатной зависимостью между отношением $\Delta m/R_0A_0$ и величиной $(K_p/R_0)\sqrt{t}$, где Δm — увеличение веса образца первоначального радиуса R_0, с площадью поверхности A_0; K_p — константа параболич. ур-ния кинетики окисления плоского образца, t — время. Однако реальные кривые $\Delta m/R_0A_0 \sim (K_p/R_0)\sqrt{t}$ отклоняются от теоретич. уже в самом начале процесса окисления, обнаруживая несколько точек перегиба. Связанное с этим ускорение или замедление окисления авторы объясняют нарушениями структуры окисной пленки и явлением отслаивания слоя окислов с образованием пустотных полостей. Отмечается при этом, что вюститная фаза, непосредственно прилегающая к металлу, обладает значительно большей пластичностью по сравнению с гематитом и магнетитом. Продолжающийся рост частично отслаиваемой окисной пленки может осуществляться различными способами, в числе которых указываются: 1) испарение Fe; 2) диффузия в объеме через небольшой мостик, связывающий отделившуюся часть окисной пленки с остальной, сцепленной с металлом; 3) диффузия Fe по поверхности внутреннего оксидного слоя, берущая начало на межфазной границе Fe с окисной пленкой; 4) перенос окислов через газовую фазу.

А. Шаталов

64790. **Факторы, вызывающие и ускоряющие коррозионные процессы. Нёйбергер** (Despre factorii care provoacă şi intensifică procesele de coroziune.

Neuberger G.), Energetica, 1957, **5,** № 11, 534—545 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.)

Рассматриваются основные факторы, влияющие на коррозионные процессы, протекающие в паровых котлах: влияние pH р-ров, содержание растворимого O_2, наличие ускорителей или замедлителей коррозии, природа и конц-ия солей в воде, скорость циркуляции р-ра; т-ра, состояние поверхности металла и его хим. состав. Я. Матлис

64791. **Коррозия. II. Факторы коррозии, защитные покрытия, материалы. Саймонс** (Corrosion. II. Contributing factors, protective coatings, materials. Symons George E.), Water and Sewage Works, 1957, **104,** № 7, 308—310 (англ.)

Кратко изложено влияние на коррозию основных факторов (O_2, CO_2, H_2S, Cl_2, Cl^-, бактерии, pH, скорость движения и т. д.). Сообщение I см. РЖХим, 1958, 4948. А. Мамет

64792. **К вопросу о коррозионном растрескивании алюминиевых сплавов. Павлов С. Е.** В сб.: Коррозия и защита металлов. М., Оборонгиз, 1957, 184—198

Исследования показали, что возникновение коррозионного растрескивания (КР) Al-сплавов имеет место при следующих условиях: когда сплав представляет собой пересыщенный твердый р-р в состоянии частичного распада, выпадающие из твердого р-ра и располагающиеся на границах зерен частички подвергаются разрушению в данной коррозионной среде, коррозия носит не только избирательный, но и локализованный характер, и постоянно действуют напряжения растяжения, роль которых заключается не только в содействии механич. разделению металла, но и в том, чтобы все время обнажать свежие анодные участки. Легкость возникновения КР и скорость его развития определяются наличием таких дефектов структуры как межкристаллитные микропустоты или микротрещины, а также различием в ориентировке смежных зерен и напряженного состояния границ. Дефекты структуры определяются наличием таких дефектов структуры, как зывают решающее влияние на процесс его развития. Подтверждена роль дефектов структуры при КР Al-Zn-Mg-сплавов с помощью микроскопа; приведены также примеры по растрескиванию сплава В95. М. Кристаль

64793. О механизме **нитевидной коррозии. Голяницкий О. И.,** Уч. зап. Челяб. гос. пед. ин-т, 1957, **3,** № 1, 67—73

Рассмотрен механизм нитевидной коррозии (НК), изученный при исследовании поведения стали 20 в атмосфере над водн. р-рами замедлителей коррозии (ЗК) как в присутствии, так и в отсутствие в атмосфере агрессивных газовых сред (HCl и SO_2), а также при испытании образцов стали 20, обернутых бумагой, обработанной ЗК в случае недостаточного кол-ва паров ЗК в атмосфере, окружающей металл. Рассматривается НК как коррозия (К) металла под движущейся капелькой колл. р-ра (КР) $Fe(OH)_2$, окисляющегося в $Fe(OH)_3$, образующего на поверхности полупроницаемую пленку. В силу высоких абсорбционных свойств КР $Fe(OH)_2$ поглощает влагу из атмосферы, объем его увеличивается, пленка на поверхности разрывается, выливается р-р, вызывающий распространение К. Линейный характер перемещения капельки объясняется тем, что на новых каплях р-ра пленка $Fe(OH)_3$ тоньше, чем на старых и легче разрывается. НК при накоплении продуктов К превращается в К пятнами, т. е. НК является начальной стадией обычных видов атмосферной К. Указывается, что очень быстро распространяющаяся НК наблюдается также в очень разб. р-рах ЗК с добавками H_2O_2. Установлено, что при достаточной конц-ии в атмосфере летучих ЗК возникновение НК невозможно. М. Кристаль

64794. **Влияние коррозионного фактора на износ колец прядильных машин для мокрого прядения льна. Калянова М. П.** В сб.: Технол. обработки деталей текстильн. машин. М., Машгиз, 1957, 98—101

Рассматриваются факторы, влияющие на коррозионный износ колец прядильных машин для мокрого прядения льна, и способы уменьшения износа пары кольцо — бегунок. Испытания пары кольцо — бегунок проводились при сухом трении и в условиях коррозионно-механич. износа (КМИ), а также исследовалось влияние поверхностноактивных в-в (ПАВ) и пассиватора на величину КМИ. Испытания показали, что при сухом трении скольжения износ колец с увеличением нагрузки от бегунка к кольцу увеличивается прямо пропорционально, а в случае КМИ с увеличением нагрузки возрастает более резко. Опытами не удалось установить влияние ПАВ (стеариновая к-та, канифоль, окисленный парафин) на увеличение износа пары кольцо — бегунок. При применении в качестве ПАВ изоамилового спирта (в виде 3%-ного водн. р-ра) было обнаружено уменьшение износа колец. Предполагается, что в данном случае (небольших уд. давлений) ПАВ дают смазывающий эффект. Применение пассиватора ($K_2Cr_2O_7$) не снижает износа колец, в то время как в статич. условиях добавка его практически прекращает коррозионное разрушение. Объясняется это тем, что образующаяся пассивная пленка непрерывно уничтожается в процессе трения. С целью защиты от КМИ предложено в качестве покрытия для колец мокрого прядения льна диффузионное хромирование, которое уменьшает износ и дает высокую коррозионную стойкость. Рекомендуется также применение добавок ПАВ к водяной смазке для дополнительного снижения износа колец. А. Тумовский

64795. **Конференция по технологии домашних холодильников. Изготовление и технология с точки зрения поставщиков деталей. Изелл** (Domestic refrigerator engineering conference. Fabrication and processing as viewed by a maker of components. Ezelle Charles R.), Refrig. Engng, 1958, **66,** № 2, 57—58 (англ.)

Опыт фирмы в области изготовления испарителей и других деталей холодильников. Конструкция, методы соединения и защиты от коррозии труб из Al и Cu. Ю. Аронсон

64796. **Вопросы морской коррозии. Юхневич** (Problemy korozji morskiej. Juchniewicz R.), Przem. chem., 1957, **13,** № 12, 731 (польск.)

Информация о состоявшейся в сентябре 1957 г. в г. Гданске научно-технич. конференции, посвященной борьбе с морской коррозией. В. Левинсон

64797. **Морская коррозия оборудования силовых приливных станций. Рат, Сюррель** (La corrosion par la mer du matériel des usines marémotrices. Rath R., Surrel G.), Houille blanche, 1957, **12,** № B, 651—663. Discuss., 663—665, 611 (франц.; рез. англ.)

Приводятся результаты работ по защите от коррозии оборудования силовых станций. Из исследованных 32 систем покрытий (П) испытание выдержали 7, из которых 3 П на основе виниловых смол. Устанавливалась возможность применения катодной защиты и изучалось влияние ряда факторов на эффективность ее: применение катодной защиты на окрашенные изделия, влияние скорости движения воды при катодной защите на поляризацию металла и образование слоя $MgCO_3$, изменение электрохим. потенциала металла и т. п. При подборе металлов для турбин испытывались стали состава (в %): Cr 23, Ni 8 Mo 2; Cr 20, Ni 7,5, Mo 2,5 и Cu 1,5 — типа 18-8 и сталь состава (в %): Cr 4, Ni 1 и Al 1 — для насосов — углеродистая сталь и хромистые стали с 23, 20, 13 и 4% Cr. Сняты кривые катодной и анодной поляризаций для 9 метал-

лов при различной скорости движения воды. Приводятся данные по поляризуемости металлов отдельных узлов силовых установок. Ф. Сломянская

64798. Коррозия котельных установок, работающих на пылевидном сланце, под воздействием ванадиевого ангидрида. Кожевников (Vanaadiumkorrosioonist tolmpõlevkiviga töötavates katelseadmetes. Koževnikov A. V.), Tehnika ja tootmine, 1958, № 3, 6 (эст.)

Для уменьшения агрессивности топлива предлагается применять щел. и щел.-зем. металлы, связывающие V_2O_5 по ур-нию: $Na_2O + V_2O_5 \rightarrow NaVO_3$. М. Мельникова

64799. Коррозия и борьба с коррозией в нефтяной промышленности. Клас (Korrosion und Korrosionsbekämpfung in der Erdölindustrie unter besonderer Berücksichtigung der Werkstoff-Fragen. Klas H.), Erdoel-Z. Bohr- und Fördertechn., 1957, **73**, № 12, 329—335 (нем.)

Отмечается, что основными видами коррозии оборудования в нефтяной пром-сти являются общая коррозия (К), К под статич. напряжением и коррозионная усталость. Общая К является причиной содержащейся в нефтепродуктах к-ты. Кислотность увеличивается под влиянием повышенных т-р и давлений вследствие гидролиза солей и повышения растворимости в жидкой фазе CO_2 и H_2S. Общая К в ряде случаев возникает также вследствие явления местной деполяризации, контакта разноименных металлов, неравномерной аэрации. Борьба с общей К осуществляется катодной защитой, добавкой замедлителей коррозии, применением покрытий на органич. основе. Предотвращение К путем замены углеродистой стали низколегированной неэффективно. Стойкими являются только стали, легированные 9% Ni или 9% Cr (лучше 11—13%), или стали, содержащие 18% Cr и 8% Ni. Для валов насосов находит применение монель-металл. В условиях нефтеперерабатывающей пром-сти при т-рах до 260° находят применение адмиралтейский металл (для конденсаторных трубок), Cu-Ni-сплавы с содержанием Ni 20—30%, высоколегированные Cr-Ni-Mo-стали. При т-рах выше 260° находят применение хромистые и Cr-Ni-Mo-стали. Случаи разрушения, вызванные коррозионной усталостью и К под статич. напряжением, могут быть предотвращены только применением высоколегированных сталей и поэтому валы насосов изготовляют из высоколегированных материалов, в том числе из 9%-ной Ni-стали. М. Кристаль

64800. Коррозия металлов и сплавов в контакте с другими конструкционными материалами. 1. Контакт металлов и сплавов с некоторыми материалами, применяемыми в бетонных сооружениях. Рабате (Corrosion des métaux et alliages par divers autres matériaux de construction. I. Gas du contact des metaux et alliages avec certaine matériaux de maçonneries. Rabate H.), Trav. peint., 1957, **12**, № 10, 359—361 (франц.)

Замечания о коррозии стали, Al-сплавов, Zn и Pb при применении их в контакте с бетоном, цементом и гипсом. О. Вер

64801. Достижения в изготовлении и применении литья из нержавеющих сталей для химической промышленности. Пёльцгутер (Fortschritte in der Herstellung und Anwendung von Edelstahlformguß für die chemische Industrie. Pölzguter F.), Dechema Monogr., 1956, **28**, № 363—391, 264—291 (нем.)

Приведена характеристика нержавеющих сталей (НС) и сплавов на основе Ni, применяемых в Германии для изготовления литых изделий в хим. аппаратостроении. Описаны основные современные способы ремонта литых изделий из НС путем их заварки, способы сварки литых изделий. Отмечается целесообразность в некоторых случаях наплавки сплавов на литые изделия более высокой легированности с целью повышения коррозионной стойкости и износостойкости изделий. На большом кол-ве иллюстраций показан общий вид многих литых изделий из НС, применяемых в хим. пром-сти, в том числе барабана фильтра из НС типа 18-10 с Mo и Si, автоклава из НС типа 16-12 с Nb/Ta и др. М. Кристаль

64802. Влияние марганца на сульфидную коррозию его сплавов с железом. Семенова А. К., Гельд П. В., Тр. Уральского политехн. ин-та, 1957, сб. 72, 207—213

Исследована скорость коррозии (СК) Fe-Mn-сплавов (0,01—15,32% Mn) в парах S при 500—800°. Увеличение содержания Mn линейно снижает СК сплавов. Хим. и рентгеноструктурным анализами окалины показано, что при малых конц-иях Mn в сплаве он почти равномерно распределяется по всему сечению окалины. Сравнительно небольшое снижение СК при содержании ~15% Mn (800°) объясняется тем, что постепенно накапливающийся во внутреннем слое окалины Mn образует насыщ. фазы типов (Mn, Fe) S и (Fe, Mn) S, отличающиеся легкой проницаемостью для диффузии атомов металлов и металлоида. П. С.

64803. Коррозия стали в проточной морской воде. Негреев В. Ф., Исмаилов А. Г., Тр. Азерб. н.-и. ин-та по добыче нефти, 1957, вып. 6, 256—263

Исследование влияния скорости потока (СП) каспийской морской воды (скорость движения 0,5—16,0 *м/сек*) на коррозию малоуглеродистой (~ 0,19% C) стали показало, что существует определенная зависимость между СП и величиной коррозионных потерь (КП); с ростом СП увеличиваются КП (однако при СП порядка 8—12 *м/сек* имеет место некоторое снижение КП); скорость коррозии со временем значительно убывает, так как при всех СП образуются плотные пленки продуктов коррозии. При испытании в этих же условиях образцов с нанесенными на них защитными покрытиями было установлено, что в проточной воде скорость коррозии образцов с термодиффузионным Zn-покрытием не изменяется с увеличением СП но КП значительны, так что оцинковка в данных условиях не имеет преимуществ перед незащищенной поверхностью стали; образцы, покрытые краской из Zn-пыли с БФ-2, имели небольшие КП, при СП 5 *м/сек* и показали хорошие защитные свойства покрытия в течение 6 месяцев. При СП 8 *м/сек* эти образцы имели КП примерно такие же, как КП незащищенных образцов; образцы, покрытые краской, состоящей из 80% Zn-пыли и 20% Na_2SiO_3, и термообработанные при 100° в течение 10 час., показали лучшую коррозионную стойкость по сравнению с образцами с таким же покрытием, но не подвергнутых термообработке. А. Тумовский

64804. Скорость окисления жидких подшипниковых сплавов. Балицкий, Руш (Szybkość utleniania się ciekłych stopów łożyskowych. Balicki S., Rusz J.), Prace inst. hutn., 1958, **10**, № 1, 29—39 (польск.; рез. русск., англ.)

Приведена схема аппаратуры для исследования скорости окисления (СО) жидких подшипниковых сплавов весовым методом. СО сплава состава (в %): 1) Sb 11,2, Cu 5,07, Sn — остальное составляет 1—2 *мг/см²/час* при т-ре 500—700°; 2) Sb 14,55, Sn 9,7, Cu 1,93, Ni 0,7, Cd 1,92, As 1,6, Pb — остальное составляет 10 *мг/см²/час* при 500—550°. С увеличением т-ры до 650° СО увеличивается в 10 раз. СО сплава Pb с 1% Ca и 1,12% Na при т-ре 500—600° составляет ~ 40 *мг/см²/час*. Из резюме авторов

64805. Исследование поведения алюминия по отношению к известным органическим растворителям. Брокман (Untersuchungen über das Verhalten von Aluminium gegenüber gebräuchlichen organischen Lö-

sungsmitteln. Broockmann K.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1957, 59, № 12, 1078, 1079—1084; Aluminium (BRD), 1958, 34, № 1, 30—35 (нем.; рез. англ., франц.)

Развитие пром-сти приводит к появлению и к необходимости применения новых органич. р-рителей. Некоторые из них взаимодействуют с Al, что приводит иногда и к несчастным случаям. При детальном исследовании поведения 99,5%-ного Al при нагревании в различных органич. р-рителях с обратным холодильником установлено, что Al совершенно стоек в 27 из числа исследованных в-в (в ацетоне, технич. метаноле, 96% этаноле, изобутаноле, изопропаноле, этил- и бутилацетате, в ароматич. р-рителях и др.). В 22 исследованных в-вах Al корродирует. Особенно быстро идет р-ция с метил-, этил-, пропил- и бутилгликолями. Коррозия наблюдается также в безводн. метаноле и этаноле, в *н*-бутаноле, пропаноле и др. При этом не добавлялось никаких катализаторов (напр., ртути), применяемых для получения алкоголятов Al. При добавлении нескольких процентов воды или кетонов коррозия Al в указанных в-вах прекращается. Результатам экспериментов дано теоретич. объяснение.

Ю. Аронсон

64806. **Коррозия магниевых сплавов в средах, свойственных щелочному аккумулятору. Дасоян М. А.,** Вестн. электропром-сти, 1958, № 1, 62—69

С целью изыскания возможности замены стали Mg-сплавами в произ-ве щел. аккумуляторов (А) исследована коррозия (К) Mg и сплавов МА1, МА3 и МЛ2 в дистил. H_2O; чистой и загрязненной хлоридами щелочи, а также 3%-ном р-ре NaCl. В результате испытаний, проводимых различными методами (погружением в жидкость и во влажную камеру, при анодной и катодной поляризации образцов в А, в контактах с Fe, Ni, эбонитом и резиной), установлено, что Mg и его сплавы могут применяться в качестве конструкционного материала для сосудов и деталей крепления А. Для повышения стойкости деталей из Mg и его сплавов в условиях морской атмосферы рекомендуется наносить на них защитные органич. покрытия. Исследование К Mg и его сплавов в р-рах NaOH, содержащих NaCl, показало, что решающее влияние на скорость К оказывает соотношение конц-ий OH^- и Cl^- в р-ре. В 1%-ном р-ре NaOH уже незначительное кол-во NaCl вызывает интенсивную К. В более конц. р-рах NaOH (5—10%) К наблюдается при более высокой конц-ии NaCl. В 20%-ных р-рах NaOH К не наблюдается даже при большом (10—15%) содержании NaCl в р-ре. При изучении поведения Mg и его сплавов в щел. электролите при прохождении тока установлено, что образцы, находящиеся в контакте с Ni-электродом, окисляются как во время разряда, так и во время заряда А, и покрываются сплошной темно-коричневой пленкой, обладающей высокой коррозионной стойкостью. Применение сосудов из Mg-Mn-сплава не оказывает влияния на емкость А, несмотря на то, что Mg и Mn, находясь в виде примесей в активных массах А, снижают емкость А при циклировании.

В. Левинсон

64807. **Защита оригиналов от коррозии. Балашова Н. Н.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та звукозаписи, 1957, вып. 1, 113—115

Описан метод защиты от атмосферной коррозии Ag- и Cu-изделий путем катодной обработки их в р-рах $BeSO_4$. Метод основан на опубликованной работе Томаса и Прейса (Thomas Q. I. and Price L. E., J. of the Institute of Metals and Metallurgia Abstrs, 1939, 6, № 8, 379). Для получения хороших защитных пленок рекомендуются следующие условия: конц-ия $BeSO_4$ 2,5—4 *г/л*; pH = 5,6—5,8; D_k = 0,05—0,01 *а/дм*²; анод-нержавеющая сталь; продолжительность покрытия 30 мин. Контрольные испытания качества пленки на Cu и Ag осуществляются в парах H_2S. На Cu качество пленки можно проверять погружением в р-ры или нанесением р-ров AgCN или $(NH_4)_2CO_3$. Пленки плохого качества растворяются в 10%-ном р-ре HCl. Метод позволяет осуществить одновременное нанесение пленки на Cu- и Ag-поверхности. Предполагается, что данный метод может найти большое применение для сохранения оригиналов для получения граммофонных пластинок.

А. Тумовский

64808. **Метод защиты алюминия от коррозии. Стокбауэр** (Method of protecting aluminium from corrosion. A review of current practice in the U. S. A. Stockbower E. A.), Metal Finish. J., 1956, 2, № 24, 459—462 (англ.)

Обзор современных способов защиты Al от коррозии, применяемых в США. Отмечается, что в настоящее время хим. оксидирование (ХО) Al-сплавов более распространено, чем анодирование. ХО по способу Элодайн 120 предусматривает получение в холодном р-ре аморфного хроматного покрытия (П) в течение 2 мин. Кристаллич. фосфатное П, состоящее из четвертичного фосфата цинка, наносят в качестве подслоя под краску при т-ре ~ 50° в течение 1—5 мин. Полученное П по хим. стойкости уступает пленкам, получаемым при анодном оксидировании, а по экономич. показателям превосходит анодные пленки. Толщина П, состоящего из аморфного фосфата, равна ≈ 0,25—2,5 μ, вес ≈ 5—30 *мг/дм*². П обладает высокой диэлектрич. постоянной, нерастворимо в воде, спирте и органич. р-рителях, слегка растворимо в конц. HNO_3. Вес аморфного хроматного П, наносимого при погружении или струйным способом, равен 4—9 *мг/дм*². Уплотнение анодной пленки, полученной в р-ре H_2SO_4 при 20° и плотности тока 1,3 *а/дм*², осуществляется в 5%-ном р-ре $K_2Cr_2O_7$ при 100° в течение 15 мин. Согласно стандарту США коррозионная стойкость неокрашенных аморфных и окисных пленок, полученных на сплаве 24-ST, в тумане 20%-ного р-ра соленой воды, равна соответственно 168 и 250 час. Окрашенные кристаллич. П выдерживают воздействие брызг соленой воды в течение 150 час.

Е. Зарецкий

64809. **Коррозия консервных банок, изготовленных из пассивированной жести. Домбровский** (Korozja blachy pasywowanej w konserwach. Dąbrowski Teofil), Roczn. Państw. zakł. hig., 1957, 8, № 6, 537—548 (польск.; рез. русск., англ.)

Исследование поверхности консервных банок после месячного хранения в них разных консервов показало, что пассивация белой жести в р-ре хроматов в несколько раз увеличивает её хим. стойкость к действию рыбных и овощных консервов.

В. Левинсон

64810. **Фосфатирование стали. I. Природа покрытий, образующихся при действии фосфорной кислоты на сталь. Донован, Скотт, Шрейр** (Phosphoric acid treatments for steel. I. The nature of coatings produced by the action of phosphoric acid on steel. Donovan M., Scott J. W., Shreir L. L.), J. Appl. Chem., 1958, 8, № 2, 87—96 (англ.)

Изучено действие на мягкую сталь фосфорной к-ты. Фосфатирование (Ф) производилось погружением на 10 мин. в 2 *М* H_3PO_4 при 70° стальных образцов, предварительно протравленных в 25%-ной HCl (к-та). После Ф образцы без промывки на сутки оставлялись на воздухе в горизонтальном положении. Через 6—8 час. образовавшаяся фосфатная пленка полностью высыхала. Общий ее вес мог быть найден после растворения в 10%-ном р-ре H_2SO_4, содержащем 0,05% 2-*о*-толилмочевины. Проведенные в различных условиях опыты показали, что вес фосфатного покрытия возрастал с увеличением конц-ии H_3PO_4 и повышением т-ры. Для определения состава покрытия

фосфатированные образцы вначале обрабатывались горячей дистил. водой, освобожденной от O_2. Остальная часть покрытия снималась затем в 10%-ном р-ре KCN путем экстракции и осторожным механич. удалением нерастворившейся части, которая затем отделялась от р-ра. Полученные таким способом фракции анализировались на содержание Fe^{2+}, Fe^{3+}, PO_4^{3-}. Результаты определения отношения $K = Fe^{2+}/PO_4^{3-}$ по данным анализа являются промежуточными между значениями K для $Fe(H_2PO_4)_2$ (I) и $FeHPO_4$ (II). В цианидной вытяжке значение K близко к соответствующему отношению для $Fe_3(PO_4)_2$ (III). Часть, нерастворимая в KCN, очевидно, представляет $FePO_4$ (IV). Высказывается предположение, что в равновесной системе $FeO - P_2O_5 - H_2O$ не все формы фосфатов способны к сосуществованию; первоначально образуются I и II, но при последующей выдержке на воздухе происходит превращение: $Fe(H_2PO_4)_2 \rightarrow FeHPO_4 + H_3PO_4$. Наличие III в цианидной вытяжке в кол-ве, увеличивающемся со временем, объясняется р-цией: $3FeHPO_4 \rightarrow Fe_3(PO_4)_2 + H_3PO_4$, происходящей при действии воды в первой стадии обработки покрытия. Состав фосфатной пленки, в связи с принятым способом ее формирования, во многом зависит от действия O_2 воздуха, под влиянием которого могут протекать р-ции взаимных превращений отдельных форм фосфатов, сопровождающихся растворением металлич. Fe.

А. Шаталов

64811. Керамика на основе SiO_2 и кислотостойкие покрытия. Вестер, Аггерюд (Crès cérame et revêtement antiacide. Wester Axel, Aggeryd Barbro), Papeterie, 1957, **79**, № 6, 369, 371, 373, 375, 377 (франц.)

Кислотостойкие материалы широко применяются в целлюлозно-бумажной пром-сти, в основном для футеровки варочных котлов и баков. Защита производится или 2 слоями кислотостойкой керамич. плитки, или одним слоем керамич. плиток и одним слоем угольных. Преимущество угольных плиток в их стойкости к резким перепадам т-ры, но они обладают большой пористостью и для защиты от воздействия к-т под угольную плитку следует давать один или два слоя керамич. Для укладки плиток применяется 2 вида замазок: 1) силикатные и 2) замазки на основе синтетич. смол. Последние являются более дорогими по сравнению с силикатными и применяются главным образом для заделки швов между плитками для эксплуатации в сильно коррозионных условиях. Замазки на основе синтетич. смол превосходят силикатные по стойкости, но при т-ре 80° их рекомендуется применять только для слабых конц-ий к-т. Из синтетич. замазок наиболее используются замазки на основе фенольных, фурановых и др. смол.

Т. Фабрикант

64812. Полы из ксилолита и коррозия стальных конструкций. Драгойлович (Ksilolitni podovi i korozija čelične podloge. Dragojlović P.), Brodogradnja, 1957, 8, № 5, 203—204 (сербо-хорв.)

Рассмотрена целесообразность применения полов из ксилолита на морских судах. Для открытых палуб рекомендуется применять полы на основе обычного портландцемента.

В. Левинсон

64813. Защита внутренней поверхности водопроводов однослойным покрытием на основе эпоксидной смолы. Дерст, Сидорф (One-coat epoxy coating system restores interior of water line. Durst R. H., Seedorff W. A., Jr), Chem. Process., 1957, **20**, № 6, 106—107, 113—114 (англ.)

На внутреннюю поверхность подземного 30-*м* водопровода в Нью-Мексико, подвергавшуюся сильной коррозии, было нанесено покрытие на основе эпоксидной смолы, отверждающееся при помощи катализатора. Снаружи была применена катодная защита. Через год ремонт потребовался только на 5% площади. После покрытия пропускная способность трубопровода увеличилась. Покрытие защищает трубопровод от коррозии и образования отложений внутри трубы. Толщина однослойного покрытия составляет 0,2 *мм*. Отпадает также необходимость нанесения праймера или промежуточного слоя. Через несколько часов после покрытия труба может быть сдана в эксплуатацию, но полное высыхание наступает через неделю.

Т. Фабрикант

64814. Изоляция внутренних поверхностей водопроводных труб. (Из опыта ГДР). Цикерман Л., Жил.-коммун. х-во, 1958, № 1, 32—33

Описан опыт защиты внутренних поверхностей водопроводов в ГДР. Для изоляции (И) внутренней поверхности длительное время в ряде городов применяется битумное покрытие. Внутренняя И осуществляется методом горячего напыления под давлением. Толщина внутреннего покрытия не должна превышать 2—3 *мм*. Приводится принципиальная схема и дается описание работы машины для И внешней и внутренней поверхности водопроводных труб, применяемая в г. Дрездене. Машина позволяет наносить битумное покрытие с оберткой стеклянной тканью. Соединение труб, имеющих внутреннюю И, производится при помощи спец. муфт, что предупреждает расплавление битума, происходящее при сварке. Приводится схема и описание работы стенда для испытания битумных покрытий на внутренних поверхностях стальных труб.

В. Притула

64815. Применение пластизолей, стойких к химическим и абразивным воздействиям, на основе виниловых соединений.— (Using vinyl plastisols for resistance to chemicals and abrasion.—), Corrosion, 1958, **14**, № 1, 126, 128, Discuss., 128, 130 (англ.)

Описано применение дисперсии виниловой смолы в пластификаторе (пластизоли) с целью получения защитных пленок. Переход пластизоля в пленку происходит при нагреве, который вызывает растворение смолы в пластификаторе и образование желатинообразной структуры. Пленки можно получать толщиной 0,025—6,35 *мм*, методом погружения, распыления или расплавления. Для получения хорошей адгезии необходимо применение праймеров на основе смесей виниловых, фенольных, бутадиен-акрилонитрильных и эпоксидных смол. Для увеличения толщины покрытия, получаемого методом погружения, изделие предварительно нагревается и в горячем состоянии окунается в пластизоль. Покрытие затем подвергается запеканию. Для защиты оборудования больших размеров применяется метод распыления. Предварительный прогрев объекта нужен при необходимости получения большей толщины покрытия. Пластизолями могут быть защищены: детали барботажных колонн в условиях воздействия газов, содержащих пары HCl и HNC_3, вентиляционные системы, хранилища, баки для гальванич. р-ров, дренажные устройства и др. Пластизоли могут применяться не только в виде пленок, но и в виде готовых обкладок, толщиной 4,8—9,5 *мм*. Обкладки из пластизоля обладают прекрасной эластичностью, стойкостью к удару и хим. стойкостью. Так, в покрытых пластизолем емкостях могут храниться конц. фосфорная к-та, кремнефтористый магний, детергенты, 85%-ная молочная к-та и кислые красители.

Т. Фабрикант

64816. О классификации противокоррозионной изоляции трубопроводов. Белодворский Ю., Цикерман Л., Жил.-коммун. х-во, 1957, № 12, 8—9

Сопоставление эффективности различных антикоррозионных покрытий подземных трубопроводов может быть сделано на основании измерения их сопротивления непосредственно на трубах, еще не уложенных

в грунт. Рассчитывая сопротивление покрытия по уд. сопротивлению материала, толщине защитного слоя и размерам трубы, можно отнести покрытия к различным категориям, которые предлагается подразделить в зависимости только от сопротивления на нормальные, усиленные и весьма усиленные, независимо от их физ.-хим. и конструктивных особенностей. Тогда, ориентируясь на битумные покрытия, сопротивления которых принимаются за эталоны, можно установить 6 марок нормального покрытия с сопротивлением $3 \cdot 10^5 - 5{,}5 \cdot 10^5$ *ом.м²* и 6 марок усиленного покрытия с сопротивлением $6 \cdot 10^5 - 8{,}5 \cdot 10^5$ *ом.м²* и 1 марку более плотного покрытия с сопротивлением в $9{,}0 \cdot 10^5$ *ом.м²*. Этим способом предполагается стандартизировать оценку различных покрытий. В. Притула

64817. **Защита промышленных установок от коррозии. Хебберлинг** (Rostschutz industrieller Anlagen. Hebberling Hans), Betrieb und techn. überwach., 1958, **3**, № 3, 55—56 (нем.)

Описана окраска стальных конструкций (крыш, ферм моста) для защиты их от атмосферной коррозии.
М. Мельникова

64818. **Об ингибиторах коррозии алюминия в щелочах. Балезин С. А., Климов И. И.,** Уч. зап. Моск. гос. пед. ин-та, 1957, **99**, 63—65

В лабор. статич. условиях исследовано влияние ряда в-в, преимущественно органич. характера, на скорость коррозии (СК) Al в р-ре 1 н. NaOH. Добавление 6% (по объему) водн. вытяжки из верхового подмосковного торфа снижает СК на 95,5%. Добавка 1% сульфитцеллюлозного щелока снижает СК в 30,8 раз. Защитное действие щелоков значительно усиливается при введении в них 0,015% $CdSO_4$ (степень торможения коррозии 98%). Защитное действие сульфитных щелоков основано на образовании пленки, состоящей из продуктов взаимодействия замедлителя коррозии с алюминатом, образующимся при коррозии Al в щелочи. А. Мамет

64819. **Применение замедлителей коррозии типа органических аминов в холодильной промышленности. 2. Консервация форм для изготовления искусственного льда и защита аммиачных холодильников.** Комацу (Komatsu Hideo), Босёку гидзюцу, Corros. Engng, 1957, **6**, № 6, 347—349 (японск.; рез. англ.)

Для хранения форм, применяемых для изготовления искусств. льда с целью защиты их от коррозии (К), применялся замедлитель К (ЗК) типа органич. аминов. В холодильный рассол дважды в день добавляли этот ЗК из расчета 5 ч на млн. и после часового перемешивания погружали в него формы, подлежащие хранению. Потери в весе форм показали, что торможение К составляет в таких условиях 65—75%. Применение ЗК позволяет сэкономить значительное кол-во красок и других материалов, применяемых в настоящее время для защиты форм от К. ЗК, вводимый в кол-ве 0,83 ч. на млн. в воду, применяемую для охлаждения в аммиачных испарителях, вызывает торможение К последних на 58%. В воде, содержащей большое кол-во воздуха, торможение К составляет ~30%. Сообщение 1 см. РЖХим, 1958, 5007. В. Левинсон

64820. **Вбрызгивание жидкостей в газопроводы высокого давления. Блант, Антони** (Spray injection of liquids into high pressure gas lines. Blount F. E., Anthony J. W.), Corrosion, 1957, **13**, № 12, 127—128 (англ.)

Описывается способ применения замедлителей коррозии (ЗК) путем вбрызгивания их в газопроводы высокого давления. Использована разность давлений, создаваемая диафрагмой, установленной выше по движению потока, чем разбрызгивающее приспособление. Перед диафрагмой устанавливается перепускная задвижка, по которой газ через фильтр подается в распыляющую часть установки и в резервуар для хранения. ЗК подается в распылитель через фильтр (производительность 3,1—9,3 *л/час*). При необходимости подачи меньшего кол-ва ЗК разбавляется р-рителем. Приводится схема установки. В. Притула

64821. **Определение некоторых замедлителей коррозии в паровой фазе. Мантовани** (Sul dosamento di alcuni inibitori in fase vapore. Mantovani Giorgio. Ann. Univ. Ferrara, 1957, Sez. 5, 1, № 9, p. 93—102 ill.) (итал; рез. англ., нем., франц.)

Приведены результаты исследований ин-та химии университета в Ферраре по колориметрич. определению некоторых замедлителей коррозии (ЗК) в паровой фазе, напр., таких, как нитрит Na, морфолин, октадециламин, бензоат Na, нитрат Na. Приводятся результаты, полученные при определении различных кол-в ЗК, осажденных на различных поверхностях различно ориентированными по отношению к источнику торможения. Опыты проводились на поверхности стекла, цинка и др при т-рах 35,50 и 65° и относительной влажности 100% в течение 12 час. В ходе опытов точно определялось содержание ЗК (в γ на 100 *см²* поверхности, где $\gamma = 10^{-6}$ *г*). Для нитрита Na оно составило в случае стекла при 35,50 и 65 соответственно 12, 200, 320; для Zn 50, 90, 130. Для дикана (нитрита дициклоэтиламмония) в случае стекла это содержание составило соответственно 90, 230 и 400 γ/100 *см²*; для цинка — 60, 100, 130. Для октадециламина в случае стекла 140, 230, 240, в случае Zn — 130, 200 и 280.
Я. Лапин

64822. **Защита от коррозии.**— (A novel corrosion preventative.—), Shipbuild. and Shipp. Rev., 1957, **90**, № 19, 595—596 (англ.)

Для предотвращения коррозии водо- и паропроводов под действием CO_2 и O_2 вводят в воду в качестве замедлителей коррозии производные солей аммония и некоторых уксуснокислых солей жирных к-т. Амины образуют на поверхности труб водонепроницаемый слой, который, препятствуя конденсации пара или влаги, повышает теплопроводность металла на 5—10%.
А. П.

64823. **Присадки к топливу как средство борьбы с низкотемпературной коррозией котельных установок на нефтяном топливе. Хартман** (Tilsetningsmidler for bekjempelse av lavtemperaturkorrosjon ved oljefyrte kjelanlegg. Hartmann Gotfred), Medd. Norsk dampkjelforen., 1957, **34**, № 4, 241—244 (датск.) Обзор. К. Герцфельд

64824. **Низкотемпературная коррозия при нефтяном отоплении и защита против нее.**— (Lågtemperaturkorrosion och motmedel vid oljeeldning.—), Rörinstallatören, 1958, **27**, № 1, 18, 20—21 (шведск.)

Введение в топку котла, работающего на бункерном топливе с 3,3% S, молотого доломита (Д) с высоким содержанием Ca, понизило т-ру насыщения дымовых газов с 160 до 80° и повысило содержание в них CO_2 до 10%. Отложения на экономайзере и подогревателе были сухими, рыхлыми и слабокислыми. Д вводили в смеси с маловязким топливом, через небольшую форсунку, распыляя воздухом под давл. 7 *атм*. К. Герцфельд

64825. **Катодная защита подземного оборудования нефтеперерабатывающих заводов. Шервуд** (Cathodic protection of underground refinery equipment. Sherwood P. W.), Corros. Technol., 1957, **4**, № 9, 313—317 (англ.; рез. франц., нем.)

Указывается, что Mg- и Al-аноды при катодной защите могут применяться в почвах, сопротивление которых не выше 3000 *ом см*, а Zn-аноды в почвах с сопротивлением не выше 1200 *ом см*. Даются рекомендуемые условия применения различных анодов. При-

водятся данные, необходимые для проектирования и осуществления катодной защиты. Описывается техника полевых измерений, сопротивления потенциалов труба — почва, металл — металл, металл — анод и т. д. Миним. защитным потенциалом считается —0,85 *в* по медносульфатному электроду или сдвиг естественного потенциала на 0,3 *в* в отрицательную сторону. Максим. потенциал рекомендуется иметь не отрицательней чем —1,0 *в*. Катодная защита может создавать опасность увеличения коррозии на соседних конструкциях. Эта опасность уменьшается с увеличением расстояния между линиями и возрастает при низком сопротивлении почвы или при неизолированной поверхности металла. Для уменьшения такой опасности могут быть использованы дренажные соединения между обеими конструкциями или установкой между ними экрана. Отмечаются достоинства и недостатки вертикальных и горизонтальных заземлений.

В. А. Притула

64826. **Катодная защита увеличивает срок эксплуатации трубопровода. Эскрит** (Cathodic protection helps to lengthen life of pipelines. Escreet H. J.), Gas Times, 1958, **92**, № 915, 37—39 (англ.)

При хорошей изоляции трубопровода стоимость его катодной защиты составляет всего $2^1/_2 - 3^1/_2$% от общей его стоимости. Рассмотрены возможные способы борьбы с коррозией. Системы катодной защиты могут быть с наложенным током и с гальванич. анодами. Последние изготовляются из Mg, Zn и Al. Наиболее широкое распространение нашли Mg-аноды, но применяются в почвах с уд. сопротивлением $\leqslant$ 3000 *ом.см*. Вес их составляет 7,7 *кг*. Такие аноды обеспечивают ток в 0,1 *а* в почвах с сопротивлением $\sim$ 2000 *ом.см*. Аноды засыпаются смесью гипса и бентонита. Системы с наложенным током применяются более широко. Приводится схема станции катодной защиты с наложенным током и графитовыми анодами. Участки защиты должны ограничиваться изолирующими соединениями. В качестве защитных покрытий наиболее часто применяются битумные, упрочненные стеклотканью или асбестом.

В. Притула

64827. **Заземления подают на 60% больше тока для катодной защиты. Уэйермаллер, Харт** (60% more current for cathodic protection. Weyermuller Gordon, Hart Porter), Chem. Process., 1957, **20**, № 1, 110—111, 113 (англ.)

Предложен новый способ установки Mg-анодов для катодной защиты, при котором выход тока такой системы составляет 3,5—8 *а*. При этом способе 8 Mg-анодов весом по 22,2 *кг* устанавливаются один над другим в шурфе глубиной 1820 *см* и диам. 25,4 *мм*. Кабель соединяет все аноды и присоединяется на поверхности к пожарному гидранту. При другом варианте 5 таких же Mg-анодов устанавливаются в дренажную траншею на расстоянии в 305 *см* друг от друга. Такая система дает выход тока в 5—11 *а*. Преимуществом первой системы является постоянная влажность вокруг установки, что увеличивает общий выход тока на 60%. Кроме того, устраняется опасность повреждения анодов при эксплуатации. Вторая система требует малых затрат при установке, легко заменяется и дает выход тока на 70% больше, чем обычно.

В. Притула

64828. **Катодная защита судов и морских сооружений. Спенсер** (Cathodic protection of ships and marine structures. Spencer K. A.), Dock and Harbour Authority, 1958, **38**, № 447, 307—312 (англ.)

Рассмотрены причины, вызывающие коррозию (К) морских сооружений, а также способы защиты от последней. Описаны практич. методы катодной защиты с гальванич. анодами и с наложенным током. Для гальванич. анодов применяются сплавы Mg, Al и Zn. Отмечается, что Mg дает бóльший защитный потенциал и бóльший выход тока, но эффективность Zn почти в 2 раза выше. Al обладает способностью уменьшать быстро выход тока из-за образования защитного слоя на своей поверхности вследствие анодной поляризации. Для анодов при наложении тока применяется чугун и сталь. Применение ферросилицида мало эффективно, так как хотя он и имеет повышенную стойкость, но подвержен точечной К и обладает высокой хрупкостью. Применяют также пропитанный графит и уголь. В этом случае рабочее напряжение должно быть больше примерно на 2 *в*. Последнее время начали применяться аноды из Pb-сплавов и с Pt-покрытием. Величина защитного тока зависит от наличия и состояния защитной окраски. Из-за опасности повреждения окраски не должно применяться напряжение отрицательней — 2,5 *в*. Для защиты морских конструкций применяются виниловые краски. Для свай рекомендуется покрытие из травящего праймера по очищ. дробеструйным способом поверхности и затем слой битумной или каменноугольной эмали горячего наложения толщиной 3,2 *мм*.

В. Притула

64829. **Графический расчет катодной защиты при помощи внешнего источника постоянного тока. Жук Н. П.**, Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 10, 2364—2366

Предлагается метод графич. расчета параметров катодной защиты наложенным током при помощи поляризационных кривых. Сила тока, необходимая для полной защиты, может быть найдена на основании идеальной или реальной кривой катодной поляризации и известного значения защитного потенциала как абсцисса точки пересечения любой из этих 2 кривых с горизонталью, проведенной через ординату значения защитного потенциала. Расчет нужного напряжения производится на основании кривой анодной поляризации заземления и омич. сопротивлений отдельных участков цепи. Этим методом может быть произведен расчет как полной защиты, так и частичной.

В. Притула

64830. **Эльхемографические измерения в коррозионных исследованиях. Чупр** (Elchemographische Messungen in der Korrosionsforschung. Cupr V.), Werkstoffe und Korrosion, 1958, **9**, № 2, 76—82 (нем.; рез. англ., франц.)

Обсуждается принципиальная схема выполнения эльхемографич. измерения, предназначенная для непрерывного отсчета с фотозаписью э. д. с. и силы тока гальванич. ячейки, подвергающейся поляризации импульсным способом с помощью спец. коммутатора, обеспечивающего подачу прерывистого тока по заданной программе. Указывая на общую возможность использования данной установки для исследования коррозионных гальванопар, автор рассматривает с помощью эквивалентной схемы влияние емкости на работу гальванич. пары.

А. Шаталов

64831. **Прибор для одновременных коррозионных исследований.**— (A concentrator for coordinated corrosion testing.—), Corrosion, 1957, **13**, № 12, 33—36 (англ.)

Описан прибор для одновременных коррозионных измерений, при помощи которого можно получать 19 измерений напряжения в удаленных точках (при наличии только одного вольтметра). Коробка прибора имеет 19 конденсаторов, каждый из которых принимает заряд от одной из внешних измеряемых цепей. Напряжение внешней цепи в момент размыкания устанавливается на каждом конденсаторе. При помощи поворотного выключателя эти напряжения могут быть сняты и измерены подходящим вольтметром. Преимуществами описанного прибора являются: выполнение измерений одним лицом; применение одного вольтметра; получаемые данные являются более точными, чем при непосредственных измерениях на

месте даже при колебаниях измеряемого напряжения; все получаемые показания измерений являются действительно одновременными; произ-во всех измерений одним лицом и одним прибором устраняет ошибки, создаваемые индивидуальностью работников и различием приборов. Приводится электрич. схема, внешний вид прибора, габаритные размеры и другие показатели. Прибор питается батареей сухих элементов напряжением 24 *в*. Приводится перечень деталей прибора с их краткими характеристиками. Дается описание порядка работы, условия ее выполнения и характер получаемых данных. В. Притула

64832. **Коррозия чистого алюминия и олова в солевой камере. Франт** (Corrosion of pure aluminum and tin in salt spray. Frant Martin S.), Science, 1958, 127, № 3293, 288—289 (англ.)

Указывается, что скорость коррозии (СК) луженой Cu в солевой камере может быть выражена ур-нием $C = Kt^2 + b$, где t — продолжительность испытания. Чтобы выяснить, относится ли эта СК к чистому Sn или в этом случае влияет медная основа, проведены исследования СК в солевой камере слоев чистого Sn, а также Al, осажденных на нейтр. основе (стекле) из паров в высоком вакууме. СК определялась электрофотометрически по свету, проходящему через слой после определенного периода испытания в солевой камере. Результаты измерений приведены графически в виде зависимости логарифма процента прозрачной поверхности слоя (С) от логарифма продолжительности испытания. Для Sn оказалось действительным ур-ние (1), для Al $C = K't + b'$. Таким образом, СК Sn на Cu и на стекле выражается тем же ур-нием. Отмечается, что поскольку здесь СК пропорциональна квадрату времени, следует осторожно относиться к стандартным способам выражения СК Sn *мм/год* и *г/м²час*. Результаты измерений показали, что в солевой камере на Al не образуется защитной пленки. Ю. Аронсон

64833. **Применение радиоактивных индикаторов для исследования торможения коррозии наложенным извне током. Левин А. И., Фаличева В. И.,** Научн. докл. высш. школы. Химия и хим. технол., 1958, № 1, 32—35

Механизм катодной защиты исследовался в условиях коррозии оцинкованного электрода в 2 н. H_2SO_4 без тока и с наложенным током извне. Коррозия определялась по радиоактивности пробы кислого р-ра, возраставшей в результате растворения осадка, содержавшего примесь совместно осажденного при цинковании Zn^{65}. Установлено, что защитное действие тока связано с созданием барьера, удерживающего Zn^{2+} в двойном электрич. слое и приводящего к затуханию самоlрастворения Zn. А. Шрейдер

64834 П. **Процесс, позволяющий регулировать толщину слоя олова при горячем лужении жести** (Procédé pour le réglage de la couche d'étain de fers blancs étamés á chaud) [Stahl- und Walzwerke Rasselstein Andernach A.-G.]. Франц. пат. 1130210, 1.02.57

Патентуется процесс лужения жести (Ж), при котором Ж предварительно покрывают электролитич. способом с обеих сторон слоем Sn или другого металла (М) (Cr, Mn, Ca, Ni, Cu, Ag), образующего сплав с Fe. Расход наносимого М составляет 5 *г/м²* (на обеих сторонах Ж). Слой М расплавляют путем нагрева в индукционной печи, на Ж образуется (в случае Sn) сплав $FeSn_2$, имеющий кристаллич. структуру. Интерметаллич. слой ($FeSn_2$) покрывают сверху слоем чистого Sn, наносимого методом окунания. Расход М (с обеих сторон) составляет 20—30 *г/м²*. Для достижения равномерной толщины Sn-покрытия листы Ж пропускают через прокатный стан. Процесс позволяет наносить на Ж слой Sn большей толщины, чем в случае прямого горячего лужения. А. П.

64835 П. **Замедлитель коррозии. Хартфорт** (Composition of alcohol and lithium chromate. Hartford Winslow H.) [Allied Chemical & Dye Corp.] Пат. США 2764553, 25.09.56

Для уменьшения коррозии автомобильных радиаторов или другого подобного оборудования в H_2O добавляют 15—25 об.% р-ра Li_2CrO_4 или $Li_2CrO_4 \cdot 2H_2O$ в C_2H_5OH или CH_3OH. Конц-ия Li_2CrO_4 или $Li_2CrO_3 \cdot 2H_2O$ в безводн. C_2H_5OH или CH_3OH изменяется от 0,6% до насыщения. М. Мельникова

64836 П. **Средство, защищающее против коррозии. Хирацука Кидзо, Ямана Хиросукэ, Цукада Наого** [Эдогава кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 2311, 29.03.56

Нитрит диамидина дициана (I) предложен в качестве компонента составов, защищающих от коррозии. Рассмотрен механизм защитного действия I. 336 *г* дициандиамида нагревают 3 часа с 204 *г* конц. H_2SO_4, продукт р-ции подщелачивают до pH 7,6 (21,9 *г* NaOH) и обрабатывают 510 *г* $Ba(NO_2) \cdot H_2O$. Получают 426 *г* I. В качестве антикоррозионного средства для защиты Fe и Al берут смесь 0,033 *мг* I с 0,043 *мг* нитрита дициклогексиламина. Н. Швецов

64837 П. **Водоотталкивающие замедлители коррозии для защитных смазок. Бейсман, Джонсон, Бейсман** (Water displacing corrosion inhibiting compositions and process of treating metal surfaces therewith. Baseman Maurice S., Johnson Keith S., Baseman Sherwin E.). Пат. США 2784104, 5.03.57

Патентуется смазка, содержащая 80—98% масляной основы, 5—0,5% маслорастворимого гидрофильного поверхностноактивного в-ва и 15—1,5% смеси эквимолярных кол-в дициклогексиламина и октановой к-ты. В качестве масляной основы применяются минер. масла, касторовое масло, синтетич. масла (напр., эфиры двухосновных к-т). Поверхностноактивными в-вами могут служить сульфонаты нефтепродуктов, эфиры сорбита и лауриловой, пальмитиновой, олеиновой к-т. А. Шрейдер

64838 П. **Способ обнаружения коррозии и повреждения аппаратуры. Апем** (Detection of corrosion and damage to apparatus. Upham John D.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2695219, 23.11.54

Патентуется способ обнаружения коррозии и повреждения стенок реактора, плакированного двумя слоями жаростойкого материала. Способ основан на определении (с помощью указывающего прибора) разности между т-рами, замеряемыми двумя чувствительными элементами, один из которых расположен внутри наружной облицовки вблизи поверхности внутренней облицовки, другой — проходит через обе облицовки в зону р-ции и замеряет т-ру в реакторе. Я. Лапин

См. также: Структура γ-Fe_2O_3 63515. Окисление Fe 63541. Р-рение Fe в к-те 63884, 63894. Р-рение: Mg 63890; Cu 63894. Окисление металлов 64961. **См. также** раздел *Лаки. Краски. Лакокрасочные покрытия* **и рефераты:** Гальванические покрытия 65033—65064, 65067, 65085, 65089. Пластмассы 65989—65991, 66003, 66037. Коррозия аппаратуры при хлоритном белении 66275. Смазки 65604, 65640

ПОДГОТОВКА ВОДЫ. СТОЧНЫЕ ВОДЫ

Редактор *М. И. Лапшин*

64839. **Определение в воде монобромамина и монохлорамина. Джоханнессон** (The determination of monobromamine and monochloramine in water.

Johannesson J. K.), Analyst., 1958, **83**, № 984, 155—159 (англ.)

Хлорирование воды, содержащей Br^- и NH_3, приводит в зависимости от р-ции среды к образованию либо монохлорамина, либо монобромамина, либо их смеси. Для идентификации и колич. определения остаточной конц-ии свободного или связанного галогена предлагается метод амперометрич. титрования. К 200 *мл* исследуемой воды добавляют $\sim$0,2 *г* $NaHCO_3$ и помещают в прибор для амперометрич титрования с вращающимся электродом. Отмечают силу тока и прибавляют 1 *мл* 1 н. $(NH_4)_2SO_4$. Наличие в воде свободных Cl_2 или Br_2 вызывает резкое падение силы тока; отсутствие падения указывает на наличие монобром- или монохлорамина. Жидкость титруют р-ром фениларсеноксида (0,4 *г* препарата растворяют в небольшом кол-ве разб. щелочи, доводят дистилл. водой до $\sim$1 *л* и прибавляют разб. HCl до pH 6—7, титр р-ра устанавливают по йоду) до прекращения изменения силы тока, оттитровывая Br_2 или монобромамин. Прибавляют 1 *мл* 1%-ной KJ и продолжают титрование также до прекращения изменения силы тока; при этом оттитровываются Cl_2 или монохлорамин. Н. Ваксберг

64840. **Определение малых концентраций кремнекислоты в питательной воде. Альфано** (How to measure small amounts of silica in feedwater. Alfano S.), Power Engng, 1957, **61**, № 4, 104—105 (англ.)

Даны практич. указания по определению SiO_2 в конц-ии 0,005—0,150 *мг/л*. Н. Субботина

64841. **Применение радиоактивных индикаторов к исследованию канализационных очистных сооружений. Алле** (Application des isotopes radioactifs à l'étude des stations d'épuration. Allais G.), Eau, 1957, **44**, № 11, 237—242 (франц.)

Изложение методов применения радиоактивных индикаторов к исследованию отстойников, биофильтров и метантенков. В. Клячко

64842. **Загрязнение подземных вод. Тригг** (Pollution of ground water supply. Trygg John E.), Southwest Water Works J., 1957, **39**, № 8, 18—21, 56—57 (англ.)

Развитие пром-сти в шт. Луизиана, прирост населения и увеличение площади городских застроек приводят к загрязнению поверхностных и подземных источников водоснабжения хим. продуктами и бактериями. Рассмотрены возможные пути поступления примесей в подземные воды. Для защиты подземных вод от загрязнений рекомендуются: а) строгий контроль за динамич. уровнем воды, особенно в прибрежных районах, где возможен подсос морской воды; б) правильное устройство действующих и своевременный тампонаж выходящих из строя скважин; в) проведение разъяснительной работы среди населения и представителей пром-сти о значении грунтовых вод. И. Черников

64843. **Химические свойства дна Осакского порта и прилегающих к нему участков. Аракава, Тэга**, Суйсантё найкай-ку суйсан кэнкюсь кюнкэ хококу, Bull. Naikai Reg. Fish. Res. Lab., 1957, № 10, 113—119 (японск.)

С целью изучения загрязненности дна СВ проведено определение ХПК, окисляемости, свободных и общих сульфидов и потери при прокаливании в иле вблизи устьев рек, впадающих в Осакский залив, а также в центре залива. Максим. величина ХПК в марте и сентябре $\sim$50 *мг/л*, конц-ия сульфидов внутри порта: в марте 2,7—4,2 *мг/л*, в сентябре 4.3—6,3 *мг/л*. Увеличение конц-ии сульфидов летом объясняется размножением сульфатредуцирующих бактерий. Участки внутри порта имеют значительно более высокие показатели загрязнения, чем участки вне порта (сброс СВ с судов, загрязнения, вносимые реками). Л. Левин

64844. **Защита вод от загрязнения во Франции. Вивье** (La protection des eaux contre la pollution en France. Vivier P.), Bull. franç. piscicult., 1957, **29**, № 185, 129—135 (франц.)

Дан обзор санитарного законодательства Франции по защите от загрязнения открытых водоисточников. Приведен перечень анализов, производимых на месте отбора проб воды и в лаборатории для оценки загрязненности водоисточника. Описана система контроля за соблюдением норм сброса СВ. В. Клячко

64845. **Практические соображения о нормах, которые должны предъявляться к качеству питьевой воды. Часть I. Лафонтен** (Réflexions pratiques sur les normes de qualité qui doivent être appliquées à une eau potable. (Ire partie). Lafontaine), Arch. belges méd. sociale, 1957, **15**, № 5-6, 229—249 (франц.)

64846. **Детергенты в водоснабжении. Вон** (Les détergents dans les alimentations en eau. Vaughn Jeanne G.), Eau, 1956, **43**, № 9, 201—205 (франц.); Taste and Odor Control J., 1956, **22**, № 3 (англ.) См. РЖХим, 1957, 24096.

64847. **Хлорирование воды озера Верхнего обеспечивает высокое качество водопроводной воды г. Дулут. Рабл** (Chlorination of raw Lake Superior water gives Duluth «superior» water. Ruble Earl H.), Water Works Engng, 1957, **110**, № 10, 1002—1005, 1042—1043 (англ.)

По данным за последние 16 лет прехлорирование озерной воды при исходной конц-ии Cl_2 1,2 и остаточной 0,4—0,8 *мг/л* (после выдерживания воды в резервуарах без фильтрования) снижает Coli-индекс в среднем с 10,5 до 0,001 в 100 *мл*. Высокий эффект обеззараживания объясняется благоприятным значением pH исходной воды ($\leqslant$7,5), а также прекращением преаммонизации. Сравнительно низкое бактерицидное действие хлораминов подтверждено бактериологич. исследованиями за предыдущий период работы станции. М. Губарь

64848. **Обеззараживание и улучшение вкуса питьевой воды при обработке двуокисью хлора. Рейф** (Chlordioxyd, ein Verfahren zur Entkeimung und Geschmacksverbesserung von Trinkwasser. Reif Kurt), Gas- und Wasserfach, 1957, **98**, № 52, 1313—1314 (нем.)

ClO_2 применяют на многих водопроводных станциях США, Канады, Франции и других стран. Аппаратура для обработки воды чрезвычайно проста. ClO_2 обеспечивает более быстрое обеззараживание воды, чем Cl_2, в частности, в отношении бактериальных спор и вирусов. ClO_2 разрушает в-ва, придающие неприятные запахи и привкусы, и не ведет к образованию хлорфенолов. М. Губарь

64849. **Обессоливание воды. Вурн** (La déminéralisation de l' eau. Bourne Henri Jacques), Chimie et industrie, 1958, **79**, № 1, 15—22 (франц.)

64850. **Опреснение воды вымораживанием. Керван** (Déminéralisation de l'eau par congélation. Kervran L.), Eau, 1957, **44**, № 11, 243—247 (франц.)

Исследовано изменение соотношений конц-ий растворенных в морской воде солей при ее опреснении вымораживанием. Отношение конц-ий Na : K; Na : Ca и Na : Mg в опресненной вымораживанием воде остается близким к отношению конц-ий их в исходной морской воде. Установлено снижение конц-ии в воде при опреснении ее вымораживанием ионов: Cu^{2+}, Al^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+} и Si. В. Клячко

64851. **Водоподогреватель нового типа. Эйнджелери** (Hot water can be plentiful at all times. Angelery H. W.), Plant, 1957, **16**, № 3, 57—59 (англ.)

Внедрение водоподогревателя типа компактного

аккумулятора горячей воды в системах горячего водоснабжения при небольших капитальных затратах, миним. объеме запасных резервуаров, невысоких эксплуатационных расходах позволило получать необходимые большие кол-ва горячей воды. Возможно использовать воду, содержащую соли жесткости, грубодисперсные и органич. примеси, без предварительной подготовки, так как проблема удаления накипи решена применением метода «тепловых ударов».

А. Смирнов

64852. **Предотвращение образования накипи без умягчения воды. Фрейтаг** (Kesselsteinverhütung ohne Enthärtung. Freitag Rudolf), Alkohol-Ind., 1958, **71**, № 5, 127—128 (нем.)

Изложены основы современных способов борьбы с накипью путем добавления к питательной воде органич. коллоидов, коллоидного графита и обработки воды ультразвуком.

Г. Ошмян

64853. **Оборотное использование сточных вод. Коннелл** (Utilization of waste waters. Connell C. H.), Industr. Wastes, 1957, **2**, № 6, 148—151 (англ.)

Сообщается об успешном внедрении оборотного водоснабжения на нефтеперерабатывающих, хим. и металлургич. з-дах в штате Техас. В настоящее время начинают использовать для производственных надобностей бытовые СВ после их очистки.

Б. Краснов

64854. **Практика очистки бытовых сточных вод в США в начале XX века. Поргес** (United States sewage treatment practices during the early twentieth century. Porges Ralph), Sewage and Industr. Wastes, 1957; **29**, № 12, 1321—1332 (англ.)

64855. **Анионоактивные синтетические детергенты в сточных водах Примавалле (Рим). Сообщение 1. Дель-Веккьо** (I detergenti anionici nei liquami di Primavalle. Nata I. Del Vecchio Vittorio), Igiene e sanita pubblica, 1957, **13**, № 5—6, 277—280 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Установлено, что конц-ия синтетич. детергентов в СВ изменяется по часам суток и дням недели: она увеличивается с утра до послеполудня (с 2,6 до 7,2 *мг/л* в среднем) и является наибольшей в воскресенье (12 *мг/л*), субботу (8,0 *мг/л*) и четверг (8,0 *мг/л*).

Н. Соловьева

64856. **Расчет песколовок параболического и прямоугольного сечения. Мак-Леман** (Two procedures for grit chamber design. MacLeman E. L.), Water and Sewage Works, 1957, **104**, № 6, 271—275 (англ.)

Приведены расчетные ф-лы и номограммы.

С. Конобеев

64857. **Проектирование отстойников для бытовых и промышленных сточных вод. Элайассен** (Design of settling tanks for sewage and wastes. Eliassen Rolf), Wastes Engng, 1957, **28**, № 6, 286—289 (англ.)

Приведены номограммы для подбора основных размеров круглых и прямоугольных отстойников горизонтального типа.

С. Конобеев

64858. **Станция очистки сточных вод г. Компьена. Лефулон** (La station d'épuration des eaux usées de la ville de Compiègne. Lefoulon Michel), Eau, 1957, **44**, № 9, 179—182 (франц.)

Описана введенная в эксплуатацию в октябре 1956 г. станция биохим. очистки СВ с перспективной производительностью 9100 *м³/сутки*. При проектировании приняты следующие нормы: время пребывания СВ в первичных отстойниках 45 мин., в аэротенках 4 часа; объем метантенков из расчета 12,5 *л* на 1 жителя; время пребывания сброженного осадка на иловых площадках 50 суток при толщине слоя 0,5 *м*.

В. Клячко

64859. **Станция очистки сточных вод г. Шоле. Шантелуб** (La station d'épuration des eaux usées de la ville de Cholet. Chanteloube P.), Eau, 1957, **44**, № 9, 189—191 (франц.)

Станция рассчитана на очистку 1200 *м³/сутки* СВ (БПК 130—370 *мг/л*) с возможным расширением до 2200 *м³/сутки*. Станция состоит из песколовки, реагентного хозяйства, аэроакселейтора диам. 24 *м*, 4 биофильтров диам. 18 *м*, насосной станции для рециркуляции СВ, вторичного отстойника диам. 24 *м*, метантенков общим объемом 3650 *м³*.

В. Клячко

64860. **Станция очистки сточных вод г. Бове.—** (La station de traitement de Beauvais.—), Eau, 1957, **44**, № 9, 195—197 (франц.)

Первая очередь строительства рассчитана на прием 2500 *м³/сутки* СВ от районов города с населением 16 000 жителей. Первичный отстойник горизонтального типа (удаление осадка без остановки отстойника) рассчитан на время пребывания СВ 1—2,5 часа. Аэротенки имеют объем 8—9 *м³* на 1 *м³* часового притока СВ, расход электроэнергии 175 *квт-ч* на 1000 *м³* СВ. Вторичный отстойник рассчитан на время пребывания СВ 1,25—2,75 часа. Объем метантенков 850 *м³*.

В. Клячко

64861. **Станция очистки сточных вод г. Кале.—** (La station de traitement de Calais.—), Eau, 1957, **44**, № 9, 200—202 (франц.)

На станцию поступает 5—6 тыс. *м³/сутки* бытовых СВ (30 000 жителей) и 1750 *м³/сутки* промышленных СВ. Станция имеет первичные отстойники (время пребывания СВ 1,5—3,5 часа), аэротенки объемом 1900 *м³* (время пребывания СВ 8—9 час., расход воздуха 6—7 *м³* на 1 *м³* СВ, расход электроэнергии 125 *квт-ч* на 1000 *м³* СВ). Вторичные отстойники объемом 1000 *м³*, метантенки объемом 1650 *м³*.

В. Клячко

64862. **Общегосударственная конференция по очистке фенольных сточных вод коксохимических заводов Чехословакии.—** (Celostátní konference o čištění fenolových vod v československých koksárnách.—), Voda, 1956, **35**, № 10, 289—317 (чешск.)

См. рефераты 64863—64869.

64863. **Проблема фенольных сточных вод в Чехословакии. Комерс** (Fenolový problém v ČSR. Kemers J.), Voda, 1956, **35**, № 10, 291—295 (чешск.)

Информация о программе и деятельности чехословацкой фенольной комиссии. Приведены данные о кол-ве фенолов, образующихся при разных способах хим. переработки углей.

С. Яворовская

64864. **Результаты исследований по обесфеноливанию фенольных сточных вод коксохимических заводов. Драгорад** (Výsledky výzkumu odfenolování koksárenských fenolových vod. Drahorád J.), Voda, 1956, 35, № 10, 295—299 (чешск.)

Рассмотрены источники образования фенольных СВ. Конц-ия фенолов (Ф) зависит от качества коксуемого угля, т-ры печей, кол-ва газов. Сравниваются два способа очистки СВ: отгонка с водяным паром и экстракция посредством бензола. В Чехословакии принят 2-й способ, его рентабельность зависит от остаточной конц-ии Ф в регенерированном бензоле, которая должна быть $\leqslant$ 100 *мг/л*. В Остравском районе практикуется обесфеноливание СВ фильтрованием через слой кокса или угля. Полноте удаления Ф способствует предварительная флотация СВ.

С. Яворовская

64865. **Островский район с точки зрения водного хозяйства. Морх** (Ostravsko z vodohospodářského hlediska. Morch V.), Voda, 1956, **35**, № 10, 300—301 (чешск.)

Рассмотрены задачи, стоящие перед водн. хозяйством района. Одной из них является вопрос очистки СВ угольной, металлургич. и коксохим. пром-сти, загряз-

няющих водоемы нерастворимыми примесями, маслами, фенолами, цианидами. С. Яворовская

64866. Обесфеноливание сточных вод коксохимических заводов. Кубичка (Odfenolování koksárenských fenolových vod. Kubička R.), Voda, 1956, **35**, № 10, 302—305 (чешск.)

Рассмотрена очистка фенольных СВ отгонкой с водяным паром и экстракцией бензолом. Недостаток 1-го способа — неполнота удаления фенолов (Ф). Степень очистки не превышает 90%. 2-й способ, который предполагается применить для очистки фенольных СВ в Остраве, более эффективен. Если к бензолу добавлять 1—2% пиридиновых или хинолиновых оснований и применять регенерированный бензол, содержащий $\leqslant$100 *мг/л* Ф, можно удалить Ф на 95—99%. С. Яворовская

64867. Обесфеноливание сточных вод коксохимических заводов. Коржинек (Odfenolování koksárenských fenolových vod. Kořínek V.), Voda, 1956, **35**, № 10, 305—306 (чешск.)

Рассмотрены вопросы экономики и проектирования. При экстракционном способе очистки оптимальное соотношение бензола и СВ 0,6 : 1 (по объему). Конц-ия р-ра NaOH может быть < 89 *г/л*. При проектировании принимается степень очистки СВ от фенолов на 98% при их конц-ии в СВ 2,5—3 *г/л*. Предусматривается предварительное удаление CO_2 и H_2S. С. Яворовская

64868. Оценка проблемы обесфеноливания сточных вод Остравско-Карвинских коксохимических заводов. Самуэль (Zhodnocení problémů odfenolování odpadních vod s hlediska Ostravskokarvínských koksoven. Samuel V.), Voda, 1956, **35**, № 10, 306—308 (чешск.)

Очистка фенольных СВ становится рентабельной при конц-ии в них фенолов (Ф) $\geqslant$ 5—7 *кг/м³*. Для очистки СВ коксохим. з-дов наиболее пригодны экстракционный способ и отгонка с водяным паром. Для очистки фенольных СВ от газификации бурых углей лучшие результаты дает метод ионирования. Обязательным является предварительное удаление из СВ масел, CO_2 и H_2S, снижающих степень удаления Ф. Очистка фенольных СВ на 90% не является достаточной, так как оставшиеся 10% Ф могут значительно загрязнять водоемы. С. Яворовская

64869. Дискуссия на общегосударственной конференции по очистке фенольных сточных вод. (Diskuse z celostátní konferenze o fenolových odpadních vodách.—), Voda, 1956, **35**, № 10, 309—317 (чешск.)

Изложены материалы 25 дискуссионных выступлений по докладам. С. Яворовская

64870. Очистка фенольных вод на шлаке. Драбек Борживой, Гигиена и санитария, 1957, № 12, 54—56

Для проверки результатов лабор. исследований, проведенных в Водохозяйственном исследовательском институте в Брно (Чехословакия), в производственных условиях производилось орошение фенольными СВ (после удаления из них смол) шлакового отвала (от генератора) объемом 120 *м³*. Орошение производилось СВ с конц-ией одноатомных фенолов (Ф) 843—951 *мг/л*, двухатомных 353—392 *мг/л*. Орошение производилось 5 раз в сутки при расходе 400 *л*. За 700 суток на отвал было подано 1400 *м³* СВ. Кол-во задержанных Ф за этот период составило 14,6 *кг* на 1 *м³* шлака (Ш) (24,3 *кг* на 1 *т*). Показано, что вплоть до истощения емкости Ш Ф задерживаются полностью. Перед истощением емкости Ш способность его поглощать Ф постепенно понижается. Поэтому следует предусматривать второй отвал, на который перекачиваются СВ, пока не восстановится сорбционная способность первого. Восстановление сорбционной способности объясняется проникновением части Ф внутрь Ш, хим. связыванием Ф в-вами, содержащимися в Ш, и окислением части Ф на поверхности Ш O_2 воздуха с образованием гуминовых в-в (ГВ), также обладающих сорбционной способностью. Установлено, что кол-во ГВ возрастает с повышением кол-ва задержанных Ф. При правильном обслуживании и равномерной нагрузке можно подавать на отвал до 300—700 *г* Ф на 1 *т* Ш в сутки. Эффект обесфеноливания достигал 95—98% в продолжение > 3 лет. П. Кандаас

64871. Очистка сточных вод коксохимического завода. Савидж (Chemical-type coke plant solves waste problems by cooperative efforts. Savage Philip S.), Sewage and Industr. Wastes, 1957, **29**, № 12, 1363—1369 (англ.)

Для устранения загрязнения рек Буффало и Ниагара промышленными СВ (главным образом фенольными) на з-де Donner-Hanna Coke Corporation сооружена обесфеноливающая установка, работающая по методу экстракции фенола (I) легкими маслами. Выделение I из экстрагента производится р-ром NaOH. Конц-ия I в СВ снижается с 1,5—2,0 *г/л* до 18—24 *мг/л*. Ежесуточно из СВ выделяется 0,5—0,7 *т* I. Остаточный I быстро полностью окисляется в водотоке, не препятствуя использованию его для целей водоснабжения. Ц. Роговская

64872. Обследование водоснабжения и канализаций масляных блоков нефтеперерабатывающих заводов Востока. Миткалев Б. А., Иоакимис Э. Г., Козорезов Е. С., Калнина Р. В., Новости нефт. техн. Нефтепереработка, 1957, № 7, 8—12

При обследовании 3 з-дов установлено, что СВ в основном содержат нефтепродукты (Н), фенолы (Ф), H_2S, грубодисперсные примеси. Конц-ия Н в СВ масляных установок различных з-дов 103—2450 *мг/л*, конц-ия Ф в СВ от установок селективной очистки 140—678 *мг/л*. Для уменьшения потерь Н предлагается отстаивать СВ в нефтеловушках в течение 1 часа. При устройстве отстойных прудов на время пребывания 6 час. все СВ после отстаивания можно использовать повторно. Для предотвращения загрязнения водоемов Ф предлагается использовать фенолсодержащие СВ для внутризаводских целей. В связи с возможностью зарастания оборотной системы водоснабжения водорослями рекомендуется непрерывное хлорирование оборотной воды. Б. Краснов

64873. Современные тенденции в очистке сточных вод цехов гальванопокрытий. Гернем (Current trends in plating waste abatement. Gurnham C. Freed), Plating, 1957, **44**, № 8, 873—878 (англ.)

Технологический процесс должен быть так построен, чтобы отходы не поступали в СВ, а использовались в произ-ве. Различные стоки следует собирать раздельно, ценные примеси должны регенерироваться, остальные СВ обезвреживаются по возможности до поступления в общий сток. Потребление воды необходимо свести до минимума путем использования оборотных вод и рационализации отмывки изделий после электролитич. ванн. Н. Вакоберг

64874 К. Анализ питьевых вод и пищевых продуктов. Ч. I. Анализ питьевых вод. Хмаладзе А. Г. Тбилиси, Грузмедгиз, 1056, 179 стр., 4 р. 60 к.

64875 П. Приготовление фильтровальных патронов. Касима Хидзо. Японск. пат. 2596, 7.04.56

Перфорированные трубки обертывают японской или нейлоновой бумагой, полотном, стеклянным волокном, металлич. сеткой или каким-либо другим материалом и пропускают через них р-р какого-либо связующего, смешанный с порошком диатомитовой земли, стеклянным порошком и т. п. материалом. Когда будет достигнута требуемая фильтрующая

способность, патроны просушивают. В качестве связующего могут быть использованы фенольные, силиконовые, меламинные, хлорвинильные и винилацетатные смолы. Пример. К 100 *мл* воды (30°) добавили 2 *мл* соляной к-ты и 5 *см*³ порошка меламина и перемешали до полного растворения. К 50 *л* полученного р-ра добавили 1 *кг* порошка диатомитовой земли и смесь пропускали через 6 подготовленных патронов в течение 6—16 мин., после чего патроны просушили при 1200°. В фильтрате, полученном на патронах, через которые диатомитовую смесь пропускали $\geqslant$ 10 *мин.*, *Coli*-бактерии не обнаружены. М. Гусев

64876 П. **Озонатор.** Хюрлиман, Вальднер (Ozonisator. Hürlimann Ernst, Waldner Walter). Швейц. пат. 311226, 31.01.56

Озонатор для обеззараживания воды состоит из стеклянного пустотелого цилиндра (Ц) с двумя патрубками для ввода и вывода воздуха. В Ц вмонтирована стеклянная трубка с 18 шарообразными расширениями, равномерно чередующимися с сужениями. На внутреннюю поверхность трубки нанесен слой металла, соединенный посредством вплавленной вольфрамовой проволоки с полюсом источника тока. На внешней поверхности Ц в тех местах, где к ней изнутри приближаются шарообразные расширения внутреннего электродоносителя, нанесены по окружности металлич. полоски, соединенные между собой и далее с другим полюсом источника тока. Система металл — стекло — воздух — стекло — металл в местах наибольшего сближения слоев дает тихие разряды, озонирующие воздух, пропускаемый через аппарат. А. Смирнов

64877 П. **Метод и приспособление для повышения эффективности и длительности действия озона.** Ронци (Procédé dispositif pour accroître l'efficacité et la durée de l'efficacité de l'ozone. Ronzi Carl). Франц. пат. 1126875, 3.12.56

В озонируемую жидкость рекомендуется вводить аэрозоль жидкости в воздухе, содержащем O_3. Приводятся схемы приспособлений для распыления жидкости с целью получения аэрозоля. В. Клячко

64878 П. **Вакуум-флотатор для очистки сточных вод.** Уэлш (Vacuum flotation and liquid purification apparatus and process. Welsch Otis D.). Пат. США 2770365, 13.11.56

Вакуум-флотатор (ВФ) представляет собой закрытый прямоугольный резервуар, разделенный по высоте перегородкой на нижнюю часть для осуществления процесса флотации и верхнюю — для удаления флотированных примесей. В результате создания вакуума в верхней части ВФ воздух засасывается в нижнюю часть ВФ через вертикальные воздуховоды, размещенные на небольшом расстоянии от дна. Нижняя часть ВФ, в свою очередь, разделена перегородками, не доходящими до дна, на 3 равные продольные секции. Воздух, засасываемый в среднюю секцию, создает условия, при которых обычно работает эрлифт. СВ подаются снизу и на том же уровне отводятся из ВФ. Часть СВ, находящихся в центральной секции, после насыщения воздухом, поднимается вверх и, ударяясь о верхние дефлекторные перегородки, направляется в периферийные секции. При этом создается спиральное движение жидкости, способствующее более тесному контакту грубодисперсных примесей (ГДП) с пузырьками воздуха. Флотированные ГДП засасываются через щель в верхнюю часть ВФ и по наклонным стенкам сползают к симметрично расположенным выпускам. С. Конобеев

64879 П. **Способ очистки фенольных сточных вод, содержащих хлориды.** Трач, Пилётек, Трембаля, Герман (Sposób odfenelowania ścieków zawierajqcych chlorki. Tracz Marian, Pilotek Jerzy, Trebala Bogumił, Herman Jósef) [Politechnika Śląska (Zakład Badań Wodociągowych i Kanalizacyjnych)]. Польск. пат. 39652, 20.02.57

Предложен способ удаления фенолов (Ф) из СВ, содержащих NaCl, KCl и другие хлориды, путем электролиза (Э). Cl_2, выделяющийся на аноде, хлорирует Ф с образованием полихлорфенолов. Напр., СВ с конц-ией 300 *г/л* NaCl и 1,2 *г/л* C_6H_5OH подвергали Э током силой 5 *а* с применением железного катода (площадь $\sim$ 100 *см*²) и угольного анода (площадь $\sim$ 240 *см*²). По истечении 60 мин. конц-ия Ф составляла 500 *мг/л*, через 180 мин. 0 *мг/л*. С. Яворовская

64880 П. **Метод обработки и удаления сточных вод молочной промышленности.** (Procédé de traitement et d'évacuation des eaux résiduaires de l'industrie laitière) [S. A. F. R. Laiterie der fermiers Réunis]. Франц. пат. 1113376, 28.03.96

К СВ при перемешивании добавляют $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $FeSO_4$ или суперфосфат в кол-ве $\sim$ 1 *кг* на 1 *м*³ СВ, после чего добавляют известь до слабощел. р-ции. Затем СВ нейтрализуют соляной к-той и фильтруют через дробленый торф при аэрировании. Обработанные таким образом СВ могут быть сброшены в водоток в кол-ве 5—10% по отношению к его расходу. А. Годель

См. также: Анализ: Fe 63514, 63790, 64207; Na 64171, 64174, 64175; K 64171, 64174; Ca 64171; Al 64191; SO_3 64226; состав природных вод 64117; теория и применение комплексонов 64141, 64162; опред. щелочных металлов 64170. Св-ва примесей; влияние коагуляционных средств на скорость осаждения CaO, $CaCO_3$, $Ca_3(PO_4)_2$ 65734; св-ва HNO_3 63720; пирофосфаты 63528. Иониты: гидратация ионов 63475, 63841; структура ионов 63842, 63843; влияние иона Fe^{3+} на разложение NaCl 63847; ионообменное равновесие 63947. Коррозия: водопроводных труб 64814. Аппаратура и к.-и. приборы: автоматич. регулиров. pH 64767; прибор для измерения концентр. ионов 64774 П.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ. САНИТАРНАЯ ТЕХНИКА

Редакторы *Н. Ф. Кононов, И. В. Саноцкий*

64881. **Безопасность в химической промышленности. Новое в области технической инспекции и страхования.** **Айерс** (Safety in the chemical industry. Engineering inspection and insurance developments in relation to the chemical industry. Eyers J.), Chemistry and Industry, 1958, № 8, 204—211. Discuss., 211—212 (англ.)

История развития и задачи инспекции котлонадзора в Англии, а также практика страхования технологич. и энергетич. оборудования хим. пром-сти. Описывается ряд новых методов и устройств для периодич. инспекции и испытаний аппаратуры: магнитные и ультразвуковые толщиномеры и дефектоскопы, оптич. интроскопы и др. Приведены характеристики типичных случаев аварий и разрушений различной хим. аппаратуры и даны рекомендации по установке разрывных дисковых предохранительных диафрагм, смотровых окон, указательных стекол, предохранительных клапанов и пр. Ю. Скорецкий

64882. **К вопросу о практическом гигиеническом контроле при работе с ядовитыми веществами.** **Роубаль Ж., Бардодей Ц., Кривукова М.**, Условия жизни и здоровье, 1957, I, вып. 3, № 1, 208—210

Кратко изложены методы определения промышленных ядов в воздухе рабочей зоны и в биологич. мате-

риале. Приведены наивысшие допустимые конц-ии для 22 хим. в-в по чехословацким нормам. Библ. 25 назв. Т. Бржевская

64883. Радиоактивные загрязнения атмосферы земли продуктами ядерных взрывов. Юркевич (Skażenia radioaktywne atmosfery ziemskiej przez produkty edsplozji jądrowych. Jurkiewicz Leopold), Nukleonika, 1957, 2, № 4, 657—666 (польск.; рез. русск., англ.)

64884. Содержание радона в атмосфере Нью-Йорка по измерениям с помощью усовершенствованной методики. Миранда (The radon content of the atmosphere in the New York area as measured with an improved technique. Miranda H. A., Jr), J. Atmos. and Ferr. Phys., 1957, 11, № 3—4, 272—283 (англ.)

Для измерения вертикального распределения Rn в атмосфере производились отборы проб воздуха с самолета на различных высотах (до 2500 *м*). 50—100 *л* воздуха со скоростью 1 *л/мин* пропускали через активированный уголь. Эффективность адсорбции Rn углем ~ 97%. Для десорбции уголь помещался в электрич. печь, где нагревался до т-ры ~ 650°. Затем Rn переводился в эвакуированную ионизационную камеру и через систему пропускался азот до установления в камере атмосферного давления. Угольная пыль задерживалась фильтром. Приведена схема измерительной калиброванной установки. 1 имп/мин соответствовал $(2{,}74\pm0{,}04)\cdot10^{-13}$ *кюри* Rn. В результате опытов установлены значительные вариации в вертикальном распределении Rn, связанные с метеорологич. условиями. В. Васильев

64885. Некоторые санитарно-технические требования к организации очистки средств индивидуальной защиты из пластических материалов. Городинский С. М., Четверикова З. С., Щербаков В. Л., Тр. Всес. конференции по мед. радиол. Вопр. гигиены и дозиметрии. М., Медгиз, 1957, 49—51

Загрязненная пленочная спецодежда (ПС), применяемая при работе с радиоактивными в-вами, сортируется по виду (α-, β- и γ-излучение) и степени загрязнения (З). Вначале удаляется бытовая грязь и не фиксированные на поверхности ПС З (полоскание в воде в стиральной машине в течение 5 мин. при 20—30°; стирка в р-ре моющего средства «Новость» — 10 *г* на 1 *л* воды — в стиральной машине в течение 15 мин. при 50°; троекратное полоскание в воде по 3 мин. при 20—30°), затем производится дезактивация связанных радиоактивных З разведенными к-тами и щелочами [напр., замочка в 4%-ном р-ре HCl или 9%-ном NH_3 (1 : 9) в течение 5 час. при барботаже воздуха (т-ра 20°); полоскание в воде в течение 5 мин. при 20—30°]. Дезактивирующий р-р выбирается в зависимости от характера З. Очищ. ПС сушится в развешенном виде при 50° в течение 2 час. После очистки производится дозиметрич. контроль. Эффективность описанного режима дезактивации для полихлорвиниловой ПС 99%. Предельно допустимые уровни З ПС (частиц в 1 мин. со 150 *см*²): для α = З до очистки 500, после очистки 200; для β = З соответственно 25 000 и 10 000. Т. Бржевская

64886. К вопросу о выборе полимерных материалов типа пластических масс, предназначенных для использования в средствах индивидуальной защиты. Городинский С. М., Карпов В. Л., Носова Л. М., Штединг М. Н., Тр. Всес. конференции по мед. радиол. Вопр. гигиены и дозиметрии. М., Медгиз, 1957, 39—43

На основании проведенных экспериментов в качестве хорошего материала для изготовления средств индивидуальной защиты (комбинезоны, пневмокостюмы, фартуки и т. д.) при работе с радиоактивными в-вами рекомендуется поливинилхлорид с добавлением дибутилфталата (пластификатор), стеарата бария (стабилизатор), стеарина (смазка). Установлено, что введение в полимерные материалы наполнителей и пигментов нецелесообразно. Т. Бржевская

64887. О механизме действия сернистого газа. Сидоренков И. В., Вестн. Чкаловского обл. отд. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 7, 65—67

В экспериментах на животных установлено, что SO_2 проникает в кровь, вызывая нарушение углеводного и витаминного обмена (разрушение витамина B_1, уменьшение содержания в крови аскорбиновой к-ты), разрушение дитиоловых групп в биологич. активных в-вах (инсулин). При обследовании рабочих Медногорского медно-серного з-да у большинства обнаружено повышение уровня пировиноградной к-ты в крови и другие симптомы тиаминной недостаточности, что связывается с возможностью профессионального хронич. отравления SO_2. Рекомендуется соблюдение рационального пищевого режима (сахар, пивные дрожжи, овощи, витаминные препараты), использование ежегодных отпусков в 2 приема, периодич. переводы рабочих на работы, не связанные с воздействием SO_2. Т. Бржевская

64888. О загрязнении ртутью лабораторий институтов г. Ташкента. Поляк В. Е., Орловская А. М., Петрова Н. Ф., Лабор. дело, 1958, № 1, 47—48

При обследовании 29 хим. и 15 физ. лабораторий ин-тов во всех была обнаружена Hg в смывах с поверхностей и в 32 — в воздухе в виде паров (конц-ия 0,01—0,5 *мг/м*³ и более). Установлено, что 92,4% вытяжных шкафов в лабораториях работают неудовлетворительно. Причины загрязнения: несоответствие помещений санитарным требованиям, плохая вентиляция, незнание персоналом правил работы с Hg, небрежность при работе и уборке. После демеркуризации, покрытия полов и столов линолеумом, установки аппаратуры на противни, улучшения вентиляции Hg в лабораториях не была обнаружена. Рекомендован систематич. санитарный контроль за условиями работы в лабораториях, периодич. (не реже 3 раз в год) анализы воздуха и смывов на содержание Hg, периодич. медицинские осмотры персонала. Т. Бржевская

64889. Острые отравления мышьяковистым водородом. Легкий, Компска (Prudké otravy arsenovodíkem. Lehký Bořivoj, Komrska Milan), Pracovní lékař., 1957, 9, № 6, 536—537 (чешск.; рез. русск., англ.)

Описаны 2 случая отравления AsH_3, выделившимся во время нейтр-ции мышьяковокислого натрия HCl (конц-ия AsH_3 0,005 *мг/л*). Пострадавшие жаловались на головную боль, тошноту, головокружение, боли в животе и в области печени, сердцебиение. Объективно: при поступлении в больницу пульс 75 в 1 мин., генерализованная желтуха, язык обложен, печень увеличена. В крови: содержание в 1 *мм*³ лейкоцитов 10 800 в одном случае и 12 000 в другом, эритроцитов 3 930 000 и 4 480 000, гемоглобина 68 и 96%, билирубина 5,85 и 5,6 *мг*%. В моче обнаружен сахар, белок, билирубин, уробилиноген, As. В одном случае на 2-й день наступила потеря сознания. Лечение: введение 2,3-димеркаптопропанола, глюкозы, витаминов, метионина, пенициллина. Больные выписаны в хорошем состоянии на 10-й и 11-й день. Рекомендована новая технология, исключающая выделение AsH_3. Е. Бржевская

64890. Гигиеническая характеристика производства хлорного железа. Шляпин В. Ф. В сб.: Материалы по вопр. гигиены труда и клиники проф. болезней. Горький, 1957, 47—54

В воздухе рабочих помещений на з-де по произ-ву $FeCl_3$ обнаружены (в *мг/л*): $FeCl_3$ 0,0008—243,2 (величина частиц $< 2\ \mu$), Cl 0,0004—1,5, HCl 0,0001—4,5, на поверхностях аппаратуры $FeCl_3$ в кол-ве 2,4—1200 *г/м²*, на полу и стенах 2,1—818 *мг* на 1 *г* соскоба. Скорость движения воздуха в цехах (естественная вентиляция) до 6,2 *м/сек*. При медицинском обследовании рабочие (12 из 46) жаловались на затруднение носового дыхания, сухость в горле, охриплость голоса, понижение обоняния, 5 человек — на кашель, боль в грудной клетке, одышку. Из 40 обследованных у 12 обнаружен гипертрофич. ринит, у 4 атрофич. ринит, у 3 разрыхление слизистой оболочки носа, у 2 ларингофарингит, у 3 хронич. бронхит. 21,7% всех случаев заболеваемости составляли катары верхних дыхательных путей. Хим. ожоги составляли 50% всех травм. Рекомендуется применять для изготовления аппаратуры антикоррозионные материалы, герметизировать оборудование, улучшить контроль технологич. режима, механизировать ручные процессы, изолировать источники выделения вредностей, оборудовать эффективную вентиляцию, повысить эффективность защитных свойств спецодежды и др.

Т. Бржевская

64891. **Определение концентрации бериллия с помощью Po^{210}. Голд** (Beryllium-hazard detection using polonium-210 alphas. Gold R.), Nucleonics, 1957, 15, № 11, 114, 117—118 (англ.)

Метод основан на использовании высокой специфич. активности α-распадов Po^{210}. Пробы из воздуха, содержащего взвешенную пыль Be, отбираются на фильтровальную бумагу и подвергаются облучению потоком α-частиц Po^{210}. γ-лучи, являющиеся результатом р-ции $Be^9(\alpha, n\gamma)C^{12}$, используются для определения содержания Be на фильтре. Длительность анализа 5—10 мин. Приведено описание прибора; особенности р-ции $Be^9(\alpha, n\gamma)C^{12}$ использованы при создании метода.

Л. Еловская

64892. **Хроматографическое разделение бензола и изопропилбензола, бензола и хлористого бензила при определении в воздухе. Гронсберг Е. Ш.**, Гигиена и санитария, 1958, № 1, 77—80

Хроматографическое разделение паров бензола (I) и изопропилбензола (II), I и хлористого бензила (III) производится во время отбора пробы, при пропускании анализируемого воздуха через систему, состоящую из v-образной стеклянной трубки с силикагелем марки АСК и двух поглотителей Полежаева с 2 *мл* нитросмеси в каждом. Скорость протягивания воздуха 8—10 *л/час*. I десорбируется и поглощается в нитросмесь, II и III в кол-ве до 9—10 *мг* удерживается на силикагеле при протягивании до 20 *л* воздуха. II вытесняется с силикагеля при нагреве до 100°, поглощается в два поглотителя Полежаева с 2 *мл* нитросмеси и определяется количественно по колориметрич. р-ции его динитропроизводного в эфирно-спиртовой среде в присутствии щелочи. Чувствительность метода 0,01 *мг* в 5 *мл* р-ра. Так как II не десорбируется с силикагеля даже при 150°, то воздух протягивается (без колонки с силикагелем) в два поглотителя Полежаева с 2 *мл* нитросмеси и определяется количественно по колориметрич. р-ции динитропроизводного III в эфирно-спиртовой среде со щелочью. Чувствительность метода 0,005 *мг* в 5 *мл*. Рекомендуется искусств. стандартная шкала, приготовленная из водн. р-ров бриллиантового зеленого и метилоранжа. Предложенные методы определения II и III специфичны в присутствии I.

Т. Соловьева

64893. **Опыт оздоровления условий труда на заводах, перерабатывающих малосернистую нефть. Николов С. Х.**, Гигиена труда и проф. заболевания, 1957, № 6, 11—16

На двух нефтеперерабатывающих з-дах Краснодарского края в воздухе рабочих помещений обнаружены пары углеводородов (УВ) (0,07—11,50 *мг/л*), H_2S (0,0003—0,001 *мг/л*) и CO (в конц-ии ниже предельно допустимой). В большей части цехов отмечалась высокая т-ра воздуха 40—53°; при частых переходах (до 30—40 раз в день) из помещений на открытые площадки рабочие подвергаются воздействию резкой смены т-р. Анализ заболеваемости (З) показал, что наибольшая З гриппом, острым катаром дыхательных путей, ангиной, болезнями ЦНС и др. отмечалась в цехах прямой перегонки, на установке крекинга, где рабочие подвергались действию наивысших конц-ий паров УВ и неблагоприятных метеорологич. условий. При медицинском обследовании у этих рабочих обнаружено на 60% больше нарушений со стороны ЦНС, чем у рабочих других цехов. У 16,9% рабочих, имеющих контакт с жидкими УВ, отмечались заболевания кожи. После проведения ряда оздоровительных мероприятий (улучшение системы вентиляции, разгрузка насосных помещений, улучшение теплоизоляции оборудования, освещения эстакады, обеспечение контроля за состоянием оборудования) З значительно снизилась.

Т. Бржевская

64894. **Техника безопасности при эксплуатации и ремонте на нефтеперерабатывающих заводах. Йонг** (Safety in the chemical Industry. Yonge D. A.), Chemistry and Industry, 1958, № 10, 272—275 (англ.)

Рассматриваются главные причины опасности эксплуатации и ремонтных работ на нефтезаводах: токсичность, взрывы и воспламенения перерабатываемых жидких продуктов и их паров; образование и накопление зарядов статич. электричества. Рекомендуется производить анализы атмосферного воздуха на содержание H_2S, SO_2, CO, No и NO_2, паров бензина. Даны таблицы предельно допустимых конц-ий в воздухе паров бензина, $CH_3CO \cdot CH_3$, H_2S, NH_3, SO_2 и пр. Приведены пределы взрываемости в смеси с воздухом ряда в-в, напр. (в об. %): CH_4 5—14; C_3H_8 2,2—9,5; C_2H_4 3,1—32,0; C_2H_2 2,5—80,0; паров бензина 1,4—7,1; CH_3COCH_3 3,0—11,0; H_2 4,0—75,0; N_2 15,0—28,0; H_2S 4,3—45,0.

Ю. Скорецкий

64895. **Токсикологическая характеристика 1,2-дибромпропана (ДБП). Фролова И. Н.** В сб.: Материалы по вопр. гигиены труда и клиники проф. болезней. Горький, 1957, 245—249

Описана клинич. картина эксперим. отравления 1,2-дибромпропаном (I). При введении I в желудок и при ингаляции у животных развивался отек легких, жировая дистрофия печени, некроз эпителия извитых канальцев почек. В периферич. крови повышалось содержание гемоглобина и эритроцитов через 2—3 часа после затравки. Белая кровь оставалась без изменений. Через сутки картина крови была такой же, как до опыта. Абсолютно смертельной конц-ией I (в *мг/л*), для белых крыс оказалось 48,3 и минимально смертельной 29, условной пороговодействующей 5,8. I не обладает кумулятивными свойствами, не раздражает кожу.

Т. Бржевская

64896. **Колориметрический метод количественного определения содержания метилового эфира метакриловой кислоты в воздухе рабочих помещений. Немировский Н. Л., Меерович Г. И.**, Гигиена и санитария, 1958, № 2, 83—85

Предложен колориметрич. метод определения метилового эфира метакриловой к-ты (I) в воздухе, основанный на способности I присоединять Br (последний вводится с небольшим избытком). Применяются водн. р-ры KBr, $NaBrO_3$ и HCl. Избыток Br окрашивает р-р тем слабее, чем больше конц-ии I; для усиления окраски добавляется р-р KJ, Br вытесняет J, который определяется колориметрически с помощью оптич. компаратора системы Б. В. Озимова. Приготовляются

3 р-ра KBr и $NaBrO_3$ (разной конц-ии) и соответственно 3 стандартных шкалы для различных конц-ий I от 0,01 до 0,8 *мг* и более. Предлагается искусств. стандартная шкала из р-ра $K_2Cr_2O_7$, устойчивая в течение года и более. Отбор пробы воздуха производится в 2 поглотительных прибора (Зайцева, Рыхтера или др.) с 10 *мл* спирта в каждом, скорость протягивания воздуха 20 *л/час*. Метод прост, но медлителен по выполнению. Т. Соловьева

64897. Вопросы гигиены труда в производстве бумаги из древесины. Виноградова В. К. В сб.: Материалы по вопр. гигиены труда и клиники проф. болезней. Горький, 1957, 19—27

В цехах Балахнинского бумажно-целлюлозного комбинатам им. Дзержинского отмечено выделение большого кол-ва тепла (т-ра до 56° летом и до 42° зимой), относительная влажность 40—100%, скорость воздуха 0,4—0,6 *м/сек*. Обследовано 19 рабочих. Наиболее глубокие изменения в организме наблюдались у загрузчиков, съемщиков балансов, дефибрерщиков. К концу рабочего дня отмечалось увеличение т-ры тела на 0,7—1°, т-ры кожи на 3,8—5,9°, потеря веса на 2,6—5 *кг*, часто — профузное потоотделение. В качестве оздоровительных мероприятий рекомендуется: укрыть открытие поверхности дефибреров, щепколовок, сгустителей и пр., произвести термоизоляцию паропроводов, механизировать и автоматизировать трудоемкие ручные операции, организовать местную вытяжную вентиляцию на оборудовании, подачу воздуха в рабочую зону; оборудовать спец. комнаты отдыха и организовать рациональный питьевой режим (подсоленная газированная вода) и спец. профилакторий. Библ. 7 назв. Т. Бржевская

64898. Проблемы чистоты воздуха. Лент (Fragen und Aufgaben der Reinhaltung der Luft. Lent H.), Staub, 1958, 18, № 3, 73—76 (нем.; рез. англ., франц.)

64899. Очистка дыма. Лауро (La depurazione del fumo negli impianti di riscaldamento. Lauro Gustavo), Audiotecn. News, 1957, 5, № 1—4, 123—128 (итал.)

64900. Загрязнение атмосферы. Камби (Gli aspetti tecnici degli inquinamenti atmosferici. Cambi Franco), Riv. ingegneria, 1958, 8, № 1, 25—32 (итал.)

Приведены размеры убытков предприятий в результате загрязнения атмосферы. Указан состав вредных примесей, выделяемых в атмосферу с отходящими газами, а также примесей, образующихся в результате происходящих в атмосфере р-ций. Описаны способы отбора проб отходящего воздуха. Н. Соловьева

64901. Контроль за загрязнением воздуха на заводе промежуточных продуктов найлона. Стрейт (Air pollution control at a nylon intermediates plant. Streight H. R. L.), Engng J., 1958, 41, № 1, 69—78 (англ.)

Описываются предусмотренные проектом мероприятия для предотвращения загрязнения воздуха газовыми выбросами. На з-де фирмы Дюпон в Канаде осуществляется ряд процессов по получению сложных органич. соединений, служащих промежуточными продуктами для произ-ва найлона. Выбросы з-да в атмосферу складываются из дымовых газов трех паровых котлов, газов сжигания отходов смол, а также газов, содержащих окислы азота. Очистка газов от NO и NO_2 производится в 2 ступени: 1) промывкой циркулирующим р-ром NaOH в абсорбере диам. 2,4 *м*, с насадкой кольцами Рашига, общей высотой 12,7 *м*; 2) промывкой водой в скруббере с трубой Вентури на входе. Кроме систематич. анализов воздуха, контроль за чистотой атмосферы осуществляется путем наблюдений за специально посаженными для этой цели растениями и деревьями, чувствительными к газовым загрязнениям. Сравнения результатов эксплуатационных замеров с проектными расчетами показали: а) при равных метеорологич. условиях фактич. конц-ии пыли в воздухе вдвое ниже расчетных; б) расстояния от источников загрязнения до точек максим. конц-ий на уровне почвы равно 0,5—0,66 расчетных. Ю. Скорецкий

64902. Простые химические методы определения загрязнения атмосферы рабочих мест. Айтан-Радич, Арато-Сугар, Фалуш (Egyszerű kémiai eliárások ipari munkahelyek lévegöjében gyakrabban előfordulo ártalmas gőz- és gázszennyeződések meghatározására. Ajtainé, Radics Ilona, Aratóné Sugár Éva, Falus Vera), Munkavédelem, 1957, 3, № 9—12, 49—53 (венг.)

64903. Быстрый способ определения воздуха в ацетилене. Стрижевский И. И., Зайцева В. П., Тр. Всес. н.-и. ин-та автоген. обработки металлов, 1957, вып. 4, 156—160

Предлагается способ определения содержания воздуха в ацетилене при растворении ацетилена в ацетоне с последующей промывкой газового остатка свежими порциями ацетона. Описан прибор и порядок проведения анализа. Приведены таблицы для определения содержания воздуха в ацетилене и сравнения с результатами, полученными при растворении ацетилена в проточной воде. Описанный способ дает менее точные результаты по сравнению со способом с проточной водой, но благодаря простоте и скорости выполнения (1—2 мин.) он может быть использован для контроля удаления воздуха из стационарных ацетиленовых генераторов и трубопроводов в том случае, когда не требуется большой точности определения. Г. Людмирская

64904. Обеспыливание в цементной промышленности. Руланд (Zementindustrie und Reinhaltung der Luft. Ruhland E.), Zement-Kalk-Gips, 1958, 11, № 1, 5—10 (нем.; рез. англ., франц.)

64905. Расчет теплового излучения. Войку (Calculul radiaţiilor calorice. Voicu Victor), Metrol. apl., 1957, № 8, 18—23 (рум.; рез. русск., франц.)

Описаны источники теплового излучения в пром-сти и действие его на организм человека. Приведены методы вычисления интенсивности излучения и методы борьбы с ним. З. Хаимский

64906. Исследования интенсивности воспламенения смеси древесной пыли с воздухом при различном содержании кислорода в воздухе. Цер (Untersuchungen über die Verbrennungsintensität von Holzstaub/Luft-Gemischen bei variirendem Sauerstoffgehalt der Luft. Zehr J.), Staub, 1958, 18, № 3, 77—80 (нем.; рез. англ., франц.)

Проводились исследования взрывчатости смеси древесной пыли с воздухом для определения допускаемой конц-ии O_2. Опыты проводились со смесями пыли бука и сосны (размер частиц 150—200 μ) в бомбе емк. 1,5 *л*. Найдено, что уменьшение конц-ии O_2 до 11—12% путем добавки N_2 или CO_2 делает взрыв невозможным. Я. Дозорец

64907. Новые усовершенствования в защите от несчастных случаев, вызываемых пламенем. Часть 2.— (Latest developments in flame failure protection. Part 2.—), Brit. Chem. Engng, 1958, 3, № 1, 30—37 (англ.)

Описаны приборы для предупреждения пожаров (термоэлектрич. и пр.) различных систем и типов. Приведены чертежи и схемы приборов. Часть 1 см. РЖХим, 1958, 36759. М. Фишбейн

64908. Пожары, вызываемые статическим электричеством. Мак-Гуайр (Fire danger from static electricity. McGuire J. H.), Brit. Chem. Engng, 1958, 3, № 3, 136—140 (англ.)

Возникновение статич. электричества в цехах прод-

приятий бумажной пром-сти, вызываемые им взрывы и пожары и методы безопасного удаления электрич. зарядов. М. Фишбейн

64909. **Тушение пожаров резервуаров с углеводородами посредством перемешивания сжатым воздухом.** Дюбуа (Extinction des incendies des réservoirs d'hydrocarbures par agitation à l'air comprimé. Dubois Guy), Rev. gén. électr., 1957, 66, № 8, 397—399 (франц.)

Описываются принцип и техника тушения пожаров жидких нефтепродуктов, хранящихся в резервуарах, перемешиванием нефтепродуктов сжатым воздухом. Способ основан на понижении т-ры верхних слоев горящих продуктов, что резко уменьшает или полностью прекращает выделение горючих паров и газов поверхностью жидкости. Отмечен случай тушения сжатым воздухом за 36 сек. пожара резервуара диам. 36 *м*, содержащего 7500 $м^3$ жидкого топлива. Испытания большого масштаба проводились с резервуаром диам. 9 *м*, содержащим нефть, богатую легколетучими продуктами. После 30 мин. предварительного горения слой разогретой жидкости достигал глубины 15 *см*, но с подачей сжатого воздуха через 30 сек. пожар был почти прекращен. Приведены рекомендации по устройству подводов сжатого воздуха и указаны расходы последнего для резервуаров различного размера. Ю. Скорецкий

64910. **Применение к пожарам трансформаторов методов тушения горящих углеводородов (перемешивание сжатым газом).** Бакле (Application aux feux de transformateurs de la méthode d'extinction des feux d'hydrocarbures par brassage au moyen d'un gaz comprimé. Baclet Jacques), Rev. gén. électr., 1957, 66, № 8, 399—403 (франц.)

Проведены опыты тушения пожаров трансформаторов (Т) (мощностью 20 000 *ква*) методом перемешивания сжатым газом аналогично способу, применяемому для тушения пожара хранящихся в резервуарах нефтепродуктов. Ввиду более сложных по сравнению с открытыми резервуарами условий, были проведены опыты 3 степеней сложности: 1) с простым закрытым баком, содержащим 3 *т* трансформаторного масла; 2) с автотрансформатором на 2500 *ква*, содержащим 2 *т* масла; 3) с Т на 20 000 *ква*, содержащим 20 *т* масла. В качестве перемешивающего газа использовался азот в баллонах под давл. 150 $кг/см^2$, при одном вводе на каждые 3 $м^2$ площади бака. Тушение пожара Т складывается из двух одновременных операций: а) спуска части масла из бака во избежание выбросов и б) подачи сжатого газа. В конечных опытах горящее предварительно 2 часа масло в Т на 20 000 *ква* тушилось за 2 мин. после подачи газа. Приведен подробный анализ картины развития пожара Т и даны рекомендации по устройству системы тушения пожаров сжатым газом. Ю. Скорецкий

64911. **Гашение резервуаров с жидкими углеводородами и трансформаторов при помощи масла, разбрызгиваемого сжатым газом.** Кабан (L'extinction des feux d'hydrocarbures et de transformateurs par brassage de l'huile au moyen d'un gaz comprimé. Cabanes Léon), Rev. gén. électr., 1957, 66, № 8, 395—396 (франц.)

Способ в 5 раз экономичнее способа тушения пожаров с помощью водяного тумана. С. Яворовская

64912. **Техника безопасности при окраске изделий.** Зан (Painting process safety. Zahn E. A.), Metal Finish., 1957, 55, № 12, 72—74 (англ.)

Приведены различные аспекты опасности, связанной с окраской изделий (пожары и взрывы и их последствия). Отмечается отсутствие совершенно безопасных в пожарном отношении методов и устройств для процессов окраски как ручных, так и частично или полностью механизированных. Во всех случаях имеет место образование опасных смесей воздуха с горючими парами р-рителей красок, могущих воспламениться от случайной искры. Статистика показывает, что наиболее частой причиной возникновения пожаров при окраске является небрежность рабочего персонала. Сообщаются рекомендации по уменьшению пожарной опасности процессов окраски изделий. Ю. Скорецкий

64913. **Техника безопасности в производстве взрывчатых веществ.** Уэстон, Уордл (Safety in the chemical industry. Weston B. A., Wardle T.), Chemistry and Industry, 1958, № 9, 239—245 (англ.)

Рассматриваются физ.-хим. свойства и характеристики взрывчатых в-в (ВВ) и обсуждаются способы учета их свойств при проектировании предприятий, производящих или перерабатывающих ВВ. Описываются эффекты взрыва (давление, импульс силы, величина пламени, теплота излучения, осколки, сотрясение почвы) и дается классификация ВВ по 4 категориям в зависимости от силы и сочетания этих эффектов. Сообщаются основные принципы и нормы установления безопасных расстояний между зданиями в зависимости от категории ВВ. Излагаются 16 принципов безопасности при работе с ВВ и 22 правила предосторожности, которые должны соблюдаться в зоне нахождения ВВ. Приводятся некоторые статистич. данные о взрывных авариях и анализ причин последних. Ю. Скорецкий

64914. **Взрывы внутри помещений, вызываемые разложением газов, продуктов неполного сгорания или продуктов экзотермически распадающихся веществ.** Зелле (Raumexplosionen durch Zersetzungsgase, Schwelprodukte oder Schwaden exotherm zerfallender Stoffe. Selle Hermann), VFDB-Zeitschrift, 1958, 7, № 1, 1—11 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассмотрены причины промышленных взрывов, вызванных внезапным выделением горючих в-в из твердых и жидких материалов вследствие физ. (испарение и пр.) или хим. процессов. Это относится к парам легколетучих в-в, образующихся при пиролитич. распаде углеводородов, так же как и к в-вам, распадающимся с выделением тепла. Приведена классификация взрывов, возникающих внутри помещений. М. Фишбейн

64915. **Действие газовой детонации на резервуары и трубопроводы.** Рандалл, Бланд, Дадли, Джейкобс (Effects of gaseous detonation upon vessels and piping. Randall P. N., Bland J., Dudley W. M., Jacobs R. B.), Chem. Engng Progr., 1957, 53, № 12, 574—580 (англ.)

Описаны разрушения резервуаров и трубопроводов, происшедшие в результате взрыва на нефтеперегонном з-де в Уайтинге (США) под действием газовой детонации, и рассмотрены связанные с этим проблемы конструкций резервуаров и трубопроводов, а также мероприятия по их защите. М. Фишбейн

64916 К. **Определение малых количеств вредных веществ в атмосферном воздухе.** Алексеева М. В., Добровольская В. В., Информ. бюл. Моск. н.-и. ин-т санитарии и гигиены, 1958, № 17, 77 стр., илл.

64917 Д. **Гигиеническая оценка формальдегида как фактора загрязнения водоемов.** Назаренко И. В. Автореф. дисс. канд. мед. н., Акад. мед. наук СССР, М., 1958

64918 П. **Прибор для обнаружения паров галоидов.** Воннегут (Halogen vapor detector. Vonnegut Bernard) [General Electric Co.]. Пат. США 2774652, 18.12.56

Предложен прибор для обнаружения примесей в газах: паров галоидов, а также углеводородов в воздухе, следов O_2, паров H_2O в инертных газах и др. Исследуемый газ освобождается от твердых частиц в фильтре, поступает в стеклянную трубку, где примеси взаимодействуют с нагретой до 500—800° Pt-проволокой. При этом образуются соединения Pt в виде высокодисперсных твердых частиц, которые служат ядрами конденсации для паров воды (газ увлажняется в спец. камере). Через образующееся облако воды пропускают свет. Величина рассеивания света является показателем конц-ии примеси. Т. Соловьева

64919 П. Патрон для получения кислорода и способ его изготовления. Б о в а р д, Г а м и л ь т о н (Oxygen generating candle and method of making it. B o v a r d Robert M., H a m i l t o n William C.), [Mine Safety Appliances Co.]. Пат. США 2764475, 25.09.56

Предлагается конструкция кислородного генератора, представляющего собой плоскую цилиндрич. коробку, внутри которой находится в-во, выделяющее при нагревании O_2. В нижней части коробки расположено устройство, стимулирующее начало хим. р-ции, а в верхней части — фильтр для очистки выделяющегося O_2 от посторонних примесей, образующихся при р-ции. Ю. Петровский

64920 П. Покрытие, замедляющее горение, и способ его изготовления. Д о н е г а н (Fire retardant coated roofing sheet and process for preparing. D o n e g a n J o s e p h W.) [Allied Chemical & Dye Corp.]. Пат. США 2782129, 19.02.57

Предложен способ нанесения многослойного огнестойкого покрытия с применением асбеста и вермикулита. М. Фишбейн

64921 П. Пенные огнетушители и заряды к ним (Extincteurs d'incendie à mousse et charges pour extincteurs) [Marcel-Henri Caccivio]. Франц. пат. 1134615, 15.04.57

В предложенном огнетушителе в качестве заполняющей его жидкости используется только один водн. р-р эмульгатора. Р-р содержится в огнетушителе под давлением и образует пену только после выхода из сопла, что дает возможность использовать для его распыления существующие конструкции пульверизаторов. Р-р состоит из смеси продажных детергентов (Д) с $NaHCO_3$ (I) в качестве нейтрализатора и триэтаноламином (II) в качестве ингибитора. Примерный состав р-ра (в %): Д 5—40, I 1—7, II 3—20, вода 30—90. Ю. Скорецкий

См. также: Определение металлич. ядов 64246. Очистка газов: от радиоакт. частиц 64679; от фтора 64680; от меркаптанов 64681. Отравление фосфорорганич. в-вами 25532Бх

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ (Часть 2)

ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ЯДЕРНОЙ ТЕХНИКИ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев*

64922. Химия материалов, применяемых в ядерных реакторах. Р о т е (Stoff-Chemie für Kernreaktoren. R o t h e H. J.), Atomkern-Energie, 1956, № 6, 202—207 (нем.)

Обзор. Краткое описание основных способов получения материалов (U, Pu, графит, тяжелая вода, B, Cd, Hf, Co, охлаждающие и защитные средства, цемент, Mo, W, Zr, SiC, Al и его сплавы), применяемых в ядерных реакторах. Библ. 48 назв. Л. Херсонская

64923. Промышленность серной кислоты и фосфорных удобрений Европы и Америки. (24, 25, 26). Применение серной кислоты в металлургии урана, исследовательские работы по извлечению урана из суперфосфата и фосфорной кислоты и состояние внедрения этих работ в промышленность. (1, 2, 3). К у ё у р а (K i y o u r a K a i s a k u), Рюсан, J. Sulphuric Acid Assoc. Japan, 1957, 10, № 1, 15—19; № 2, 49—54; № 3, 16—23 (японск.)

Обзор. Библ. 18 назв. Г. Рабинович

64924. Внедрение экстракции растворителем на плато Колорадо. Р о с с (Solvent extraction newcomer to the Colorado Plateau. R o s s A. M.), Mining Engng, 1957, 9, № 9, 997—1000 (англ.)

Рассмотрены преимущества и недостатки применения экстракции для извлечения U из руд. По сравнению с ионным обменом экстракция представляет более простой и удобный процесс, легче поддающийся контролю; она менее чувствительна к наличию примесей. Большой выбор р-рителей делает метод универсальным. Он позволяет извлекать побочные продукты (Th, Mo, V) и получать U высокой чистоты. Недостатки экстракции: потери р-рителя, неприменимость к пульпам и к карбонатным р-рам. Для экстракции применяют две группы р-рителей: амины и органич. фосфаты. Преимущество аминов — большая избирательность; недостаток — неприменимость к р-рам, содержащим ионы Cl^- и NO_3^- и к мутным р-рам. Приведены данные по стоимостям экстракционных процессов. Библ. 12 назв. В. Левин

64925. Экстракция урана растворителем в Шипроке. Х е й з е н, Х е н р и к с о н (Solvent extraction of uranium at Shiprock, N. M. H a z e n W. C., H e n r i c k s o n A. V.), Mining Engng, 1957, 9, № 9, 994—996 (англ.)

Из р-ра, полученного кислым выщелачиванием руд, U экстрагируют ди-2-этилгексилфосфорной к-той и трибутилфосфатом, разб. керосином. Из экстракта U извлекают 10%-ным водн. р-ром Na_2CO_3, который затем подкисляют и осаждают U при помощи NH_4OH или MgO. Во избежание экстракции Fe, присутствующего в исходном р-ре, его восстанавливают до Fe^{2+} пропуская р-р через стальные стружки. Экстракционная часть установки состоит из 4 смесителей-отстойников, расположенных каскадом; водн. фаза движется под действием силы тяжести, а р-ритель — при помощи аэролифта. Реэкстракция осуществляется в двух смесителях-отстойниках. Приведены данные по эксплуатации з-да. В. Левин

64926. Влияние обжига на извлечение урана и ванадия при карбонатном выщелачивании карнотитовых руд. Х а л п е р н, Ф о р у о р д, Р о с с (Effect of roasting on recovery of uranium and vanadium from carnotite ores by carbonate leaching. H a l p e r n J., F o r w a r d F. A., R o s s A. H.), Mining Engng, 1957, 9, № 10, 1129—1134 (англ.)

Изучено влияние добавок ($CaSO_4$, $CaCO_3$, CaO, FeS_2, Na_2SO_4, NaCl) при предварительном обжиге карнотитовой руды на степень извлечения U (I) и V (II). Осадок, образовавшийся при карбонатном выщелачива-

ции, сплавляли с равным по весу кол-вом Na_2CO_3 и их выщелачивали водой, после чего в нем оставалось I 85—90% и II 1%. Р-р подкисляли H_2SO_4 до pH 3; при этом выделялся осадок, содержащий 80—90% II. Обжиг руды в течение 3 час. при 850° с 10% $CaCO_3$ снижает извлечение I с 73 до 17%. При снижении т-ры обжига (650°) в атмосфере CO_2 выход I из руды, содержащей до 15% $CaCO_3$, увеличивается. Руды с низким содержанием $CaCO_3$ обжигают при 850° с добавкой 3—5% $CaSO_4$; при этом выход I 90—95%, II 70—80%. Обжиг руд, содержащих $CaSO_4$ ~ 15%, увеличивает извлечение I с 94 до 97%, а II с 25 до 91%. Руды с высоким содержанием $CaCO_3$ + CaO перед обжигом обрабатывают H_2SO_4 или смешивают с FeS_2. Добавление 15% FeS_2 (при 850°) увеличивает извлечение I с 24 до 85%, II с 55 до 64%. Установлено, что для лучшего извлечения I и II должна вводиться кислая добавка, способная образовывать устойчивые соли уранила и силикаты и не разрушающаяся при 800—850° ($CuSO_4$, $NiSO_4$, $ZnSO_4$, $PbSO_4$, $CdSO_4$, $CoSO_4$, $MgSO_4$, $BaSO_4$). Библ. 8 назв. В. Храмченков

64927. **Сравнение выщелачивания урановых руд при повышенном и при атмосферном давлениях. Беверли, Гриффит, Милсап** (Atmospheric vs pressure leaching of uranium ores. Beverly R. G., Griffith A. W., Millsap W. A.), Mining Engng, 1957, 9, № 9, 982—988 (англ.)

Исследован на опытном з-де процесс карбонатного выщелачивания U из руд. Выщелачивание производили в 4 последовательно расположенных пачуках и в автоклаве. Определено влияние на процесс выщелачивания: т-ры, давления, времени контакта, конц-ии карбоната и других факторов. Произведена оценка расхода пара и энергии. Показано, что время контакта можно сильно сократить, увеличив давление и т-ру в процессе. Библ. 10 назв. В. Левин

64928. **Способы очистки растворов, содержащих уран, при помощи ионообменных смол. Мора-Пулиду, Морейра-ди-Алмейда** (Ensaios de purificação de soluções contendo urânio por resinas permutadoras de iões. Moura Pulido Carlos, Moreira de Almeida Maria Cristina), Tecnica, 1956, 31, № 260, 323—328 (порт.)

Приведены работы по очистке р-ров U с помощью катионитов (смолы типа сульфированных полистиролов) и анионитов (смола типа четвертичных аминов). Исследуемый р-р пропускали через колонку с ионитом. Кол-во примесей определяли колориметрич. и спектральным методами. На катионите очищение от примесей (Fe, Cu, Al) осуществляли промыванием колонки 0,8 н. р-ром HCl, на анионите — 0,1 н. р-ром H_2SO_4 и 0,9 р-ром NH_4NO_3. Лучшие результаты получены при применении анионитов — достигнуто полное удаление Fe, Al, Mn. Библ. 9 назв. И. Крауз

64929. **Оборот горючего в однозонных реакторах на тепловых нейтронах. Часть 2. Бенедикт, Пигфорд** (Fuel cycles in single-region thermal reactors. Part 2. Benedict Manson, Pigford Thomas H.), Chem. Engng Progr., 1957, 53, № 3, M145—M151 (англ.)

Выведены математич. соотношения между различными параметрами материального баланса (МБ) горючего в ядерных реакторах. Приведен численный анализ МБ горючего для натрий-графитового реактора, работающего на U и Pu или U-233 и Th соответственно. Рассмотрено влияние технологич. режима на МБ. Приведены данные по составу стоимости энергии, производимой при помощи ядерного реактора. Часть 1 см. РЖХим, 1958, 18492. В. Левин

64930. **Обогащение диффузионным методом легкого изотопа урана. Беккер** (Die Anreicherung des leichten Uranisotops nach dem Diffusions-Verfahren. Becker E. W.), Chem.-Ingr-Techn., 1957, 29, № 6, 365—371 (нем.; рез. англ., франц.)

Изложены принципы процесса обогащения U^{235} методом газовой диффузии, исходя из теории Когена и Бенедикта. При помощи этой теории по величине расхода электроэнергии (9000 *квт-ч* на 1 *кг* U^{235}) и величины капиталовложения (560 долларов на 1 *кг* U^{235} в год при выпуске его в виде продукта с 20%-ным обогащением) вычислена производительность американского разделительного з-да. Библ. 22 назв. В. Левин

64931. **Потери тепла за счет теплопроводности в бассейне, содержащем отходы ядерных реакторов. Джури** (Heat-conduction losses in reactor waste basins. Jury Stanley H.), A. I. Ch. E. Journal, 1957, 3, № 1, 143, 9M (англ.)

Рассмотрена задача теплопередачи путем теплопроводности от плоского (идеализированного) круглого бассейна, содержащего радиоактивный р-р, в землю. Приведено дифференциальное ур-ние и его решение при помощи электронной счетной машины. Результаты решения показали, что теплопотери через дно бассейна в стационарном состоянии ничтожно малы в сравнении с генерацией тепла в результате радиоактивного распада. С другой стороны, градиент т-ры в центре у дна бассейна таков, что делает невозможным применение асфальта для гидроизоляции. В. Л.

64932 П. **Шахтная печь с электрическим обогревом для прямого галогенирования окисных руд. Бруггер** (Electrisch beheizter Schachtofen zur direkten Halogenierung oxydischer Erze. Brugger Wilhelm) [Th. Goldschmidt A.-G.]. Пат. ФРГ 956993, 24.01.57

Принципиальная особенность конструкции электрич. шахтной печи (П) для получения из окислов металлов безводн. плавких и (или) летучих галогенидов, особенно хлоридов, заключается в том, что футеровка П не подвергается действию агрессивных газов. Железный кожух П футеруется огнеупорным и кислотоупорным кирпичом; в верхней части П имеется загрузочное приспособление и патрубок для отвода газов, в нижней части — летка для выпуска расплавленных хлоридов. Внутрь П вставляется сменная составная токопроводящая труба, выполненная в верхней части из аморфного угля, а в нижней части — из графита. Эта труба, состоящая из нескольких элементов, свободно поставленных друг на друга (соединенных на замазке или болтах), снабжена сменным токоподводящим графитовым кольцом. Уплотнение осуществляется на кислотоупорной замазке. Угольная, плохо проводящая тепло часть трубы, не подвергается действию высоких т-р; для защиты от действия Cl_2 и летучих хлоридов она пропитана силикатным р-ром или конц. H_3PO_4. В нижней части угольной трубы имеется графитовое ложное дно, выполненное заодно с трубой или одевающееся на центральную опору, которая выступает над этим дном и конусообразно срезана. По оси сменной трубы располагается передвигающийся электрод, который упруго соприкасается с куполом опоры. Cl_2 или другой газ вводится в П через керамич. трубу, вставленную в полый электрод и уплотненную асбестовой замазкой. В конусообразном нижнем конце электрода имеются щели, через которые выходит газ. Хлорируемый материал в виде углеродсодержащих таблеток или брикетов засыпается поверх находящегося на ложном дне слоя токопроводящей насадки. П работает при напряжении 10—25 *в*, силе тока 1000—2500 *а* и реакционных т-рах до 2000°. Шахта диам. 300 *мм* обеспечивает возможность переработки в час ~ 50 *кг* цирконового песка или 60 *кг* окиси Се. Л. Херсонская

ЭЛЕМЕНТЫ. ОКИСЛЫ. МИНЕРАЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ, ОСНОВАНИЯ, СОЛИ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

Серная кислота, сера и ее соединения

64933. Проблема получения серы и извлечения ее из соединений. Паннетье (Le problème du soufre et de sa récupération des produits sulfurés. Pannetier Guy), Chimie et industrie, 1958, **79**, № 2, 150—159 (франц.; рез. англ., исп.)

Обзор. Экономич., технич. и санитарные соображения, обусловливающие необходимость извлечения S из природных, промышленных и отходящих газов. Получение S из H_2S. Мокрые и сухие способы очистки газов от H_2S. Каталитич. окисление H_2S и S-органич. соединений; способ «Ферралист». Каталитич. окисление H_2S с помощью SO_2 над глиноземом. Исследовательские работы по каталитич. окислению H_2S. Библ. 34 назв. Г. Рабинович

64934 П. Способ получения серы. Дьюккер (Method for producing sulfur. Duecker Werner W.) [Texas Gulf Sulphur Co.]. Пат. США 2767062, 16.10.56

В непрерывном циклич. процессе смесь SO_2 (1 моль) и H_2S (2 моля) с псевдоожиженным катализатором (ПК) (глинозем, боксит или др.) поступает в реактор, где поддерживают т-ру $< 150°$, причем происходит почти полная (99%) конверсия H_2S и SO_2 в S. Последняя отлагается на катализаторе, который направляют в регенератор, где в слое ПК, создаваемом свежим газом (смесью газа, содержащего H_2S, и продуктов сгорания S), при т-ре выше т-ры возгонки S катализатор регенерируется. Затем он направляется в холодильник, где в слое ПК, создаваемом воздухом, охлаждается, после чего возвращается в цикл; нагретый воздух используется для сжигания S. Выходящая из регенератора смесь газов, содержащая H_2S, SO_2 и пары S, проходит 1-й конденсатор для отделения S, затем реактор и 2-й конденсатор S, после чего остаток (инертные газы) выбрасывается в атмосферу. Процесс можно проводить также в 2 реакторах с неподвижным катализатором, работающих попеременно в качестве реактора и регенератора; или в 2 ступени, причем в 1-й ступени при более высокой т-ре происходит неполная конверсия без отложения S на катализаторе, а во 2-й работают 2 реактора попеременно; или же в реакторе, регенераторе и холодильнике, через которые катализатор движется сверху вниз под действием силы тяжести. Приведены 5 схем. Г. Рабинович

64935 П. Очистка серы мокрым методом. Наканиси Нобудзи, Утакава Такэносукэ, Цутия Макото. Японск. пат. 4706, 9.07.55

Руду, содержащую самородную S, измельчают, загружают в котел, заливают водой и нагревают водяным паром под давл. 1,5—2 *атм* до т-ры, близкой к т-ре плавления S. Благодаря перемещению потоков горячей воды свободную S отделяют от других пород, содержащихся в руде. Одновременно с этим происходит и агломерация S. Затем понижают давление в котле до величины $\leqslant 1{,}5$ *атм* и т-ру воды, в результате происходит дальнейшая агломерация S, после чего S извлекают из котла. Пример. 500 *г* размельченной до 10 меш руды месторождения Акита (влажность 10%, содержание S 37,2%) помещают в котел (конц-ия руды в котле 50%), нагревают при давлении пара 1,99 *атм*. Затем понижают давление в котле и охлаждают. Продолжительность процесса от момента загрузки руды до понижения давления в котле 21 мин. Выход S 164 *г* (размерность частиц S > 10 меш) или 98,1%. Состав продукта: S 99,82%, зольность 0,125%, As 0,002%, Se и Te — следы; влажность 0,026%. В. Зломанов

64936 П. Установка для рафинирования серы с использованием водяного пара. Йокота Нобуки [Сикоку касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 6555, 15.10.54

Аппарат для рафинирования S состоит из экстрактора, в который загружают серную руду и подают пар под давл. 4 *ати*. S плавится и затем под давлением самотеком подается в фильтровальную камеру с паровой рубашкой. Т-ра камеры 135—140°. Внутри фильтровальной камеры концентрически расположена гильза из фильтровального материала. Расплавленная S из экстрактора проходит фильтровальную камеру и поступает в сборник. В том случае, когда отверстия гильзы из фильтровального материала засорятся и накопится большое кол-во внутри камеры твердых примесей, во внутреннюю полость гильзы подают пар и открывают вентиль для сброса твердых примесей наружу. Пар продувает засоренные каналы гильзы и приводит установку в первоначальное состояние. М. Гусев

64937 П. Печь для очистки серы с применением горячего воздуха. Кавамура Сайхей, Кавамура Айдзо, Кавамура Кенкосуке. Японск. пат. 6016, 20.09.54

Печь имеет камеры нагревания (топка с дымогарными трубами) и камеру плавления и экстракции S. Серная руда загружается в камеру плавления, в нижней части которой находится топка; отходящие топочные газы, проходя по дымогарным трубам, нагревают воздух в междутрубном пространстве, откуда он через отверстия при помощи вентилятора нагнетается по трубе в камеру, где загружена руда. Горячий воздух, проходя через слой руды, плавит S и через специальный вывод возвращается в междутрубное пространство. Расплавленная S проходит через фильтр (сетку) и по трубопроводу поступает в приемник, в котором поддерживается вакуум. М. Гусев

64938 П. Производство коллоидной серы. Нэмото Горо. Японск. пат. 4873, 15.07.55

Берут р-р S в CS_2, к нему добавляют спирт или легкие масла или CCl_4, затем добавляют поверхностно-активное в-во или его водн. р-р. Все это тщательно перемешивают до получения в р-ре взвеси S, фильтруют и отделяют S. Полученную S промывают CCl_4 и сушат. Примеры. 1. Смешивают 100 ч. р-ра CS_2 (т-ра р-ра 40°, содержание S 50 вес.%), 200 ч. спирта и 20 ч. 3%-ного р-ра алкиларилсульфокислоты. Все это тщательно перемешивают при 40° и фильтруют. Отфильтрованную S сушат и получают 50 ч. колл. S. 2. Смешивают 100 ч. р-ра S в CS_2 (т-ра р-ра 20°, содержание S 30 вес.%), 200 ч. легкого масла и 30 ч. 3%-ного водн. р-ра алкиларилсульфокислоты. Все это тщательно перемешивают и фильтруют. Отфильтрованную S промывают CCl_4, удаляют оставшееся в S масло и просушивают. Выход колл. S равен 30 ч. В. Зломанов

64939 П. Аппарат для каталитических реакций. Такэути Дзюндзо, Кока Хироити, Харада Тосисукэ [Мицубиси Касэй Когё Кабусики]. Японск. пат. 5615, 6.09.54

Конвертор для окисления SO_2 в SO_3 состоит из корпуса, в котором по ходу газовой смеси расположено 2 слоя катализатора, между которыми (в пространстве между слоями) установлены охлаждающие трубы с насадкой. Газовая смесь, содержащая 70—80% SO_2, подогревается в теплообменнике до 420°, проходит верхний слой катализатора, где за счет тепла р-ции нагревается до 455—465°, затем проходит через систему охлаждающих труб с насадкой, снижающих т-ру смеси до 420—425°, и далее через нижний слой

катализатора, выходя из последнего с т-рой 429° (конверсия 98%). М. Гусев

64940 П. **Способ и установка для интенсивного производства серной кислоты. Сальсас-Серра** (Procédé de fabrication intensive de l'acide sulfurique et insatallation pour la mise en oeuvre de ce procédé. Salsas-Serra Francisco). Франц. пат. 1113031, 22.03.56

H_2SO_4 распыляется в башнях (Б), пустых вверху, а внизу с насадкой из колец Рашига (на 65—25% объема над решеткой), в виде мельчайшего тумана с помощью ударных распылителей (см. франц. пат. 1027891); кроме того установлены статич. распылители для орошения насадки. Состав к-ты в реакционных Б 2-ой — 4-ой поддерживается в узких пределах, указанных на диаграмме (в среднем 63—64° Bé, H_2SO_4 76,5%, N_2O_3 8,5%). Образующаяся при конденсации тумана пленка к-ты указанного состава, стекающая по стенкам Б, пассивирует обычную сталь, из которой изготовлены Б 2-ая — 4-ая (без защитных покрытий). Б Гловера (одна) изготовлена из нержавеющей стали или кислотоупорного материала, Б Гей-Люссака (одна) — из Pb или полихлорвинила. Газы из последней Б поступают в аппарат для улавливания тумана. Указаны материалы для изготовления оборудования. Приведена схема. Г. Рабинович

64941 П. **Способ получения серной кислоты нитрозным процессом. Петерсен** (Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure nach dem Stickoxydverfahren. Petersen Gerd). Пат. ФРГ 963237, 2.05.57

Предлагают схему орошения к-той системы, состоящей из 5 башен (Б): денитрационной (**I**), продукционной (II), стабилизационной (**III**) и поглотительных — Гей-Люссака (**IV** и **V**). К-та из Б **IV** поступает в 1-й сборник, откуда подается насосом параллельно в Б II и III. Из Б III к-та поступает в 2-ой сборник, а затем в 1-й сборник. Часть к-ты, вытекающей из Б IV, подается насосом в Б **I**. В остальном орошение башен производится, как в прежних системах: к-та из Б I (за исключением отводимой в качестве продукции) подается в Б **V**; к-та из Б **V** подается в Б IV, куда подается также (после охлаждения) к-та из Б II. Процесс улучшается еще больше при включении окислительных объемов после Б **II** и **III**. Указанная схема орошения обеспечивает быстрее восстановление норм нитрозности к-т, особенно при колебании кол-ва обжигового газа и содержания в нем SO_2. Приведены 2 схемы. Г. Рабинович

Азотная промышленность

64942. **Синтез аммиака из природного газа. Цуда**, Кагаку когё, 1956, 7, прилож. № 1, 149—153 (японск.)

Обзор. Библ. 7 назв. Г. Рабинович

64943. **Получение закиси азота из аммиака и освоение [этой реакции] в промышленном масштабе. Накадзима**, Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1956, 7, № 4, 46—48 (японск.)

Приведены результаты опытов по каталитич. окислению NH_3 в N_2O. Г. Рабинович

64944. **Способы связывания атмосферного азота для производства удобрений. Вальтер** (Die Verfahren der Luftstickstoff-Bindung zur Erzeugung von Düngemitteln. Walther Ernesto), Mitt. Chem. Forschungsinst. Wirtsch. Österr., 1958, **12**, № 1, 6—13 (нем.)

Обзор. Приведены данные о мировом произ-ве связанного N различными способами в период 1900—1955 гг., сравнение способов синтеза NH_3 и т. п. Библ. 10 назв. Г. Рабинович

64945. **Кинетика абсорбции окислов азота серной кислотой в ротационных абсорберах с большим числом оборотов. Ганз С. Н.**, Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 7, 1018—1028

В ротационном абсорбере производили поглощение окислов N 76 и 92%-ной H_2SO_4. При объемных скоростях 700—800 $м^3/м^3$ *час* степень поглощения (СП) даже малоконцентрированных газов (0,7%) достигает величины $\geqslant$ 82—85% при времени контакта газа с к-той 7—8 сек. СП плавно понижается с повышением т-ры и повышается с увеличением скорости вращения дисков. При 40—50° СП $>$ 80% для 0,7%-ной конц-ии $NO + NO_2$ и $>$ 90% для 4%-ной конц-ии. Для наиболее полного поглощения малых конц-ий окислов N целесообразно применять конц. H_2SO_4 (92—93%). Определены коэф. скорости абсорбции окислов N в зависимости от окружной скорости дисков, объемной скорости газов, конц-ии окислов, конц-ии H_2SO_4 и т-ры. В. Борисова

64946. **Регенерация азотной кислоты из щелоков выпариванием и ректификацией. Арнолд, Уитман, Подлипец** (Nitric acid recovery from raffinate by evaporation and fractional distillation. Arnold D. S., Whitman A., Podlipec F. J.), Chem. Engng Progr., 1956, **52**, № 9, 362—365 (англ.)

Р-ры, полученные при выщелачивании металлов и содержащие свободную HNO_3, подают в выпарной аппарат с принудительной циркуляцией, где упаривается до 90% жидкости и получается конц. р-р нитратов. Выделяющиеся пары HNO_3 и H_2O поступают для концентрирования HNO_3 в ректификационную колонну с 12 барботажными тарелками, снабженную наружным кипятильником и конденсатором. Ввиду сильной коррозии нержавеющих сталей 347 и 309Nb фторидами и хлоридами в 50—60%-ной HNO_3 к выпариваемому р-ру добавляют 5 вес. ч. Al на 1 ч. фторида, что удерживает до 90% F в р-ре в виде комплекса; остальное кол-во фторидов и хлориды вместе с парами HNO_3 поступают в колонну. Жидкость (15—20%-ная HNO_3 с т-рой $\sim$ 74°) после 9-й тарелки (считая снизу) отводят через теплообменник в спец. резервуар, где через нее продувают O_3 (1%-ная смесь с воздухом) для окисления хлоридов в Cl_2, который удаляется вместе с воздухом; жидкость возвращается насосом через теплообменник в колонну на 8-ю тарелку. Снизу из колонны непрерывно отводится 50—60%-ная HNO_3. Приведены результаты опытов по испытанию ректификационной колонны при различном режиме работы. Общий к. п. д. составлял 33—54% при линейной скорости паров 0,17—1,35 *м/сек*. К. п. д. 54% был достигнут при подаче паров HNO_3 на 8-ю тарелку и жидкой HNO_3 на 6-ю тарелку; в остальных опытах жидкую HNO_3 не подавали. Указывается на целесообразность работы под вакуумом для снижения т-ры. Библ. 18 назв. Г. Рабинович

64947 П. **Каталитическая конверсия окиси углерода и водяного пара в двуокись углерода и водород** (Catalytic conversion of carbon monoxide and steam into carbon dioxide and hydrogen) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik]. Англ. пат. 725285, 2.03.55

Продукты конверсии, после прохождения первого теплообменника для нагрева поступающего в реактор сырья, нагревают воду (циркулирующую в системе для нагрева поступающего газа и смешения с ним) во втором теплообменнике и оросительном холодильнике. Недостающее для процесса тепло добавляется путем нагрева воды (до ее поступления в указанный теплообменник) внешним источником тепла — паром или отбросным теплом другого процесса, напр. синтеза аммиака. Приведена схема процесса. А. Равикович

64948 П. Получение фракции, не содержащей кислорода, из газовых смесей (Preparation of an oxygen free fraction from gaseous **mixtures) [The Common**wealth Industrial Gases Ltd]. Австрал. пат. 165232, 29.09.55

К газовой смеси, содержащей O_2, добавляют H_2 (избыток по сравнению со стехиометрически необходимым кол-вом для р-ции с O_2), пропускают смесь через катализатор, удаляют образовавшуюся H_2O, частично сжижают газовую смесь и получают жидкую фракцию, не содержащую H_2 и O_2, и остаток — газовую смесь, содержащую H_2. Г. Рабинович

64949 П. Очистка циркуляционного газа в процессе синтеза аммиака. Онда Какусабуро [Тоа Госэй кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 6270, 7.09.55 [Chem. Abstrs, 1957, 51, № 22, 18504 (англ.)]

Ввиду того, что наличие NH_3 в циркуляционном газе мешает растворению CH_4 в масле, состоящем из углеводородов, конц-ию HN_3 предварительно снижают до $< 0,1\%$. Г. Рабинович

64950 П. Способ улавливания нитрозных газов путем щелочной абсорбции и получение нитрата аммония (Procédé pour la récupération de l'azote combiné sous forme de nitrate d'ammonium par absorption alcaline de vapeurs nitreuses) [Österreichische Stickstoffwerke A.-G.]. Франц. пат. 1115728, 27.04.56

После кислотной абсорбции под давлением в произ-ве HNO_3 к нитрозным газам со степенью окисления $NO \geqslant 50\%$ добавляют 5 об.% CO_2, охлаждают газы до т-ры $\leqslant 0°$ расширением в турбине, а затем поглощают из них $NO + NO_2$ при 0—10° (0—5°) р-ром, содержащим $(NH_4)_2CO_3 + NH_4HCO_3$ и $NH_4NO_3 + NH_4NO_2$; в этих условиях NH_3 почти не теряется. Р-р с содержанием $\geqslant$ [illegible] % NH_4NO_3 (при непрерывном процессе) отводят на инверсию NH_4NO_2 в NH_4NO_3, которую проводят избытком HNO_3 при pH $\leqslant 1$, после чего нейтрализуют р-р NH_3 (газом) и получают NH_4NO_3. Выделяющиеся при инверсии окислы N направляются в кислотную абсорбцию. Р-р $(NH_4)_2CO_3$ получают в особом цикле из NH_3 и CO_2. Г. Рабинович

64951 П. Способ производства цианистоводородной кислоты (Procédé de fabrication de l'acide cyanhydrique) [Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken A.-G.]. Франц. пат. 1109012, 20.01.56

Смесь газообразного алифатич. углеводорода с 1—5 атомами C, в частности CH_4, и газообразного соединения N, в частности NH_3, пропускают через нагретую до 800—1450° (960—1250°) продолговатую реакционную камеру с теплостойкими стенками из металла или сплава, обладающего каталитич. активностью, напр., из Pt или сплавов металлов группы Pt (сплавов Pt с Ru или/и Os, которые могут содержать Rh, Ir, Pd, Au, Ag, Cu, сплавов Ru с Os или Ru с Pd) или из металлов или сплавов, не обладающих или обладающих небольшой каталитич. активностью, напр., из Cr-Ni-стали с облицовкой внутренней поверхности камер из последнего материала (в границах реакционной зоны) металлом, сплавом или окислами металлов или смесью различных катализаторов (предпочтительно на основе Ru или/и Os), обладающими высокой каталитич. активностью. Можно применять керамич. трубы, у которых соприкасающаяся с реакционными газами поверхность покрыта или пропитана каталитически действующим металлом. Рекомендуют применять трубы, одетые в металлич. оболочку, предохраняющую, в случае появления трещин в керамич. трубе, от проникновения реакционных газов наружу или проникновения печных газов в реакционную зону. Можно также применять металлич. камеры, покрытые снаружи керамикой, предохраняющей камеру от потерь тепла и улетучивания драгоценных металлов. Катализаторы могут находиться в реакционной зоне в форме сеток, листов, грубых зерен, кусков и т. п. Лучшие результаты дают катализаторы на основе Ru при 950—1200° и скорости смеси > 5 *м/сек.*; выход HCN $\geqslant 95\%$ за 1 проход газовой смеси через камеру. Предпочтительно применение смесей $CH_4 + NH_3$ с небольшим избытком CH_4. В металлич. камере с внутренней облицовкой из тонкого листового Pt-Ru-сплава (10—20% Ru) при объемном соотношении $NH_3 : CH_4 = 1 : 1,05$ и 1000—1100° выход HCN 98% от NH_3. Я. Кантор

64952 П. Камерный реактор. Декстер (Chamber reactor. Dexter Theodore H.) [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2739043, 20.03.56

Камерный реактор, предназначенный для произ-ва безводн. NH_2Cl р-цией между NH_3 (газ) и Cl_2 (газ), имеет грибообразную форму с верхней увеличенной частью и находящимся снизу пустотелым стволом, имеющим ограниченное поперечное сечение. Нижняя часть реакционной камеры в месте соединения со стволом изогнута внутрь так, что образует поясок кольцеобразной формы. В нижнюю часть ствола, горизонтально или под углом вниз, вводят из смесительной камеры поток Cl_2, разб. инертным газом (N_2) (разбавитель подают для охлаждения при проведении р-ции). Поднимаясь вверх, вдоль стеклянного или керамич. штока, вставленного в ствол снизу через сальник (так что верхняя его часть чуть выступает за уровень кольцеобразного пояска), Cl_2 реагирует с NH_3, который подают через несколько трубок, расположенных по кругу в нижней части реакционной камеры. Концы трубок внутри реакционных камер отогнуты вниз таким образом, что NH_3, обтекая поясок, завихряется у устья ствола в месте входа Cl_2 в камеру. Образующийся внутри кольца NH_2Cl осаждается на конце штока и ссыпается вниз ствола, откуда выводится по спец. отводу. NH_2Cl, суспендированный в отходящих газах, проходит по соединительной трубке в цилиндрич. фильтровальную камеру. Верхняя часть последней заполнена упругим фильтровальным материалом (асбест, стекловата или стеклянная бумага), который удерживается вверху трением о стенки и спец. приспособлением, укрепленным на штоке. Шток выходит наружу через сальник, внизу фильтровальной камеры. При помощи этого штока фильтр непрерывно или периодически встряхивают и отложения NH_2Cl падают вниз фильтровальной камеры и выводятся из нее через спец. отвод. В верхней части фильтровальной камеры имеется вывод для отходящих газов, содержащих газообразные продукты р-ции и, в частности, свободный NH_4Cl. Ю. Коган

64953 П. Гидразин. Райкер (Hydrazine. Ryker Don W.) [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2768888, 30.10.56

Для понижения т-ры замерзания N_2H_4, предпочтительно 95—100%-ного, к нему добавляют гуанидиннитрат в кол-ве ~ 1 вес. ч. на 3 ч. N_2H_4. Наиболее низкую т. зам. $= -33°$ имеет смесь 72,5 ч. N_2H_4 с 27,5 ч. гуанидиннитрата. Г. Рабинович

64954 П. Стабилизация гидразина (Stabilization of hydrazine) [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Англ. пат. 738441, 12.10.55

Концентрированный N_2H_4, напр. р-р бо́льшей конц-ии N_2H_4, чем в $N_2H_4 \cdot H_2O$, стабилизируют добавлением Mg, Ca, Zn, Al, окислов или карбонатов этих металлов, которые нейтрализуют кислотность р-ра N_2H_4. ZnO добавляют в кол-ве 0,2—5%. Нерастворенный избыток добавки удаляют осаждением, декантацией или фильтрацией, после чего N_2H_4 перегоняют. Н. Ширяева

64955 П. Способы получения соединений гидроксиламина. Зегерс (Procedures for the production of hydroxylamine compounds. Zeegers Rudolph

N. G.) [De Directie van de Staatsmijnen in Limburg]. Канад. пат. 509235, 18.01.55

Предложен 4-стадийный процесс получения гидроксиламиномоносульфоната, гидроксиламинсульфата и их солей. На 1-й стадии охлажд. водн. р-р нитрита щел., щел.-зем. металла или NH_4 смешивают с охлажд. водн. р-ром бисульфита щел., щел.-зем. металла или NH_4 (гидроокиси или соли, способной реагировать с SO_2 с образованием бисульфита) и смесь (с pH 4,3—7,5) подвергают противотоком действию SO_2, по выходе из реактора ее вновь охлаждают и рециркулируют на противоточную обработку SO_2. На 2-й стадии, прекратив приток свежей смеси, продолжают рециркуляцию и противоточную обработку SO_2 до завершения р-ции с нитритом. На 3-й стадии смесь обрабатывают противотоком инертным газом для вытеснения SO_2 из р-ра, после чего на 4-й стадии, прекратив приток инертного газа, смесь нагревают до т-ры $>5°$ и оставляют для гидролиза продукта р-ции в производное гидроксиламина. Я. Кантор

Содовая промышленность

64956. **К расчету процесса карбонизации аммиачно-солевых растворов. Панов В. И.,** Тр. Всес. ин-та сод. пром-сти, 1956, 9, 12—35

Проведен ряд опытов по карбонизации аммиачно-солевых р-ров в поверхностном абсорбере с мешалкой при 30, 45 и 60°, конц-иях NH_3 в рассоле для каждой т-ры $\sim$ 20, 35, 100 н. д. (1 н. д. соответствует 1/20 г-экв NH_3 в 1 л р-ра) и времени 3—45 мин.; при этом протекают р-ции: $CO_2 + NH_3 \rightleftarrows NH_2COO^- + H^+$; $CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 \rightleftarrows HCO_3^- + H^+$; $NH_3 + H^+ \rightleftarrows NH_4^+$. Максим. продолжительность опыта определялась началом кристаллизации $NaHCO_3$. Карбонизацию проводили 99,7—99,8%-ным CO_2 под давлением, близким к атмосферному. Определено, что карбамат NH_4, образующийся на поверхности раздела фаз, является переносчиком CO_2 в объем р-ра. Библ. 10 назв. В. Борисова

64957 П. **Аппарат для производства бикарбоната натрия. Фукумото Эйсаку.** Японск. пат. 8411, 21.12.54

Описана четырехсекционная многополочная камера для произ-ва $NaHCO_3$ из Na_2CO_3 и CO_2. Na_2CO_3 помещают на противни, устанавливаемые на полках камеры, в которую подают из резервуара CO_2. Полученный $NaHCO_3$, не вынимая с полок, подвергают сушке в этой же камере, удалив предварительно перегородки, разделяющие камеру на секции. Сушка осуществляется путем циркуляции внутри камеры горячего воздуха, нагреваемого электронагревателем до т-ры $< 60°$. Воздух внутри камеры приводят в движение вентилятором. Рекомендуют в процессе сушки вводить в камеру некоторое кол-во CO_2. М. Гусев

64958 П. **Использование маточного раствора, полученного в процессе производства бикарбоната натрия. Нисиваки Масаси, Тоябэ Хироси** [Асахи Гарасу Кабусики Кайся]. Японск. пат. 867, 11.02.56

Через р-р Na_2CO_3 пропускают CO_2 (газ) и получают $NaHCO_3$ высокой чистоты. $NaHCO_3$ отделяют от р-ра и к полученному маточному р-ру добавляют поваренную соль, в результате в р-ре вновь образуется $NaHCO_3$ и выпадает из р-ра. Р-р фильтруют и отделяют $NaHCO_3$. Поскольку отфильтрованный $NaHCO_3$ содержит в себе некоторое кол-во NaCl, его промывают маточным р-ром, содержащим $NaHCO_3$, и получают $NaHCO_3$ высокой чистоты. В результате в маточном р-ре увеличивается конц-ия NaCl. Добавляя к нему р-р поваренной соли, вновь получают $NaHCO_3$ и так повторяют несколько раз. Фильтрат, из которого удален $NaHCO_3$, содержит большое кол-во NaCl и его используют для получения соды по методу Сольвея или же, выпаривая р-р, извлекают поваренную соль. Пример. На 10 л маточного р-ра, содержащего после отделения $NaHCO_3$, 47,8 г/л Na_2O и 1,9 г/л NaCl, добавляют 2,3 кг поваренной соли. Все это тщательно перемешивают в течение 30 мин. Когда поваренная соль растворится, из р-ра выпадает образовавшийся $NaHCO_3$, который отделяют путем фильтрования от р-ра. Состав фильтрата после отделения $NaHCO_3$ — 13,7 г/л Na_2O и 220 г/л NaCl. Затем этот фильтрат используют для дальнейшей обработки по методу Сольвея. Полученный $NaHCO_3$ после его сушки содержит $\sim$ 2,5% NaCl, поэтому его промывают указанным выше р-ром, вновь фильтруют, сушат и получают 0,92 кг сухого $NaHCO_3$ с содержанием всего лишь 0,03% NaCl. В. Зломанов

64959 П. **Производство кальцинированной соды. Робертс, Стрельцов** (Manufacture of soda ash. Roberts Edward S., Strelzoff Samuel) [Chemical Construction Corp.]. Пат. США 2737440, 6.03.56

Усовершенствование в стадии произ-ва Na_2CO_3, в которой рассол, NH_3 и CO_2 вступают в р-цию для получения $NaHCO_3$, состоит в том, что приготовляют в реакторе взвесь (В), содержащую кристаллы $NaHCO_3$; рассол, NH_3 и CO_2 подают около дна реактора во В. Часть В из нижней части реактора, содержащей кристаллы $NaHCO_3$ желательного размера, непрерывно выводят наружу в качестве готового продукта; при этом регулируют скорость подачи продуктов в реактор и удаление В так, чтобы время пребывания продуктов в реакторе было бы достаточным для роста кристаллов $NaHCO_3$ до желательного размера. Осветленную жидкость после осаждения кристаллов в реакторе непрерывно удаляют из его верхней части, охлаждают до т-ры выше т-ры насыщения на 0,01—0,02° и затем вводят обратно в реактор (во В), около его дна. Скорость тока этой жидкости регулируют так, чтобы на охлаждающих поверхностях не выпадал осадок. При проведении процесса полученную в реакторе В пропускают противотоком к поступающему в реактор рассолу. В. Матвеев

Остальные элементы, окислы, минеральные кислоты, основания, соли

64960. **К вопросу разложения поваренной соли при хлорирующем обжиге. Зазубин А. И., Лебедев Б. Н.,** Изв. АН КазССР. Сер. горн. дела, металлургии, стр-ва и стройматериалов, 1956, вып. 9, 80—93 (рез. каз.)

При хлорирующем обжиге полиметаллич. руд, концентратов или пиритных огарков скорость разложения NaCl (I) может меняться за счет взаимодействия с отдельными компонентами руды и получаемыми продуктами. Исследована зависимость скорости разложения I в струе воздуха и в присутствии черенковой S в зависимости от т-ры и времени. Разложение I проводилось в фарфоровой лодочке (с навеской соли в 300 мг), которая помещалась в реакционную трубку электрич. печи, разогретой до 600°. Через реакционное пространство пропускали осушенный воздух; печь нагревалась со скоростью 3—5° в мин. Образующийся газообразный Cl_2 вместе с током воздуха поступал в поглотительные склянки. Скорость разложения I в интервале т-р 810—900° почти не зависит от скорости потока воздуха; при т-рах $> 900°$ скорость разложения I является функцией скорости потока воздуха и, следовательно, определяется скоростью диффузии. При т-рах 1000° в течение 120 мин. выделяется до 7% газо-

образного Cl_2 (от его содержания в I). Добавка черенковой S в кол-ве до 10% от веса I значительно повышает степень разложения I за первые 50 мин.; добавка пирита в кол-ве до 20% от веса I повышает разложения I в большей степени. Найдено, что скорость разложения I с увеличением продолжительности нагрева падает, причем при более высоких т-рах (900—1000°) — более резко. В. Борисова

64961. **Номограмма для определения плотности водных растворов хлорида лития. Дейвис** (Nomogram: densities of aqueous lithium chloride. Davis D. S.), Chem. and Process Engng, 1958, 39, № 4, 143 (англ.)

64962. **Новые способы получения кислот и солей с применением органических растворителей. Баньель, Блумберг** (Nouveaux procédés de préparation des acides et des sels par l'emploi des solvants organiques. Baniel A., Blumberg R.), Chimie et industrie, 1957, 78, № 4, 327—335 (франц.; рез. англ., исп.)

Разработаны 2 способа получения солей и к-т, исходя из равновесия (в водн. или другой среде) $MX + HY \rightleftarrows MY + HX$, где M — катион металла, X и Y — анионы. Для смещения равновесия в желательную сторону из реакционной смеси экстрагируют к-ту с помощью р-рителя, не смешивающегося с водой, в качестве которого особенно пригодны первичные и вторичные бутанолы и амиловые спирты: преимущество бутанолов — более высокий коэф. распределения, а амиловых спиртов — меньшее растворение солей. Экстракцию проводят в колоннах, через которые 2 жидкости проходят противотоком; если при экстракции выделяется осадок, то применяют систему смесителей-отстойников. Или же для экстракции применяют органич. жидкость, растворяющую полностью обе к-ты, но в которой соли мало растворимы, а затем отделяют жидкую фазу от твердой. Примеры: а) для получения K_2SO_4 из насыщ. р-ра KCl в H_2SO_4 (напр., отработанной 40—60%-ной) экстрагируют HCl (к-та) спиртом, в результате чего осаждается K_2SO_4; из р-ра в спирте HCl экстрагируют водой, из полученной HCl (к-та) остаток спирта экстрагируют керосином и разделяют спирт и керосин дистилляцией; б) Na_2HPO_4 получают из NaCl и H_3PO_4 аналогично, за исключением того, что после экстракции HCl (р-р) охлаждают для осаждения Na_2HPO_4; в) для получения KNO_3 кристаллич. KCl обрабатывают р-ром HNO_3 в $C_5H_{11}OH$ и отделяют твердый KNO_3; из жидкой фазы экстрагируют HNO_3 водой, затем спирт — керосином и получают HCl (к-та); г) р-р NH_4Cl, полученный при произ-ве соды, можно переработать в $(NH_4)_2SO_4$ и HCl (к-та), что устраняет необходимость регенерации NH_3. Библ. 8 назв. Г. Рабинович

64963. **Выщелачивание алюминато-кальциевых шлаков. Гейя** (Kalciumaluminát salakok lúgzása. Héjja András), Magyar tud. akad. műsz. tud. oszt. közl., 1956, 18, № 1—4, 105—119 (венг.)

Алюминатно-кальциевые шлаки, полученные в результате применения в доменном процессе в качестве флюсов бедных бокситовых руд, перерабатывают на Al_2O_3. Рассмотрен вопрос выщелачивания таких шлаков р-ром соды, приведены расчеты, позволяющие определить конц-ию р-ра соды, объем р-ра и кратность выщелачивания. Библ. 10 назв. Д. Пюшпеки

64964. **К вопросу сульфидизации оловосодержащих материалов и возгонки сульфида олова в вакууме. Клушин Д. Н., Надинская О. В.**, Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 10, 1493—1501

Исследован процесс извлечения Sn из шлаков (III) отражательной печи, содержащих 0,17—0,28% Sn, и из III электрич. печи, содержащих 0,16—0,12% Sn, методом сульфидизации III в вакууме (0,1; 1 и 10 *мм* рт. ст.) при 950, 1000, 1050 и 1100°. В качестве сульфидизатора (С) применялась пиритно-медная руда, кол-во сульфидизатора рассчитывали по ур-нию: $5SnO + 3FeS_2 = 5SnS + SO_2 + 3FeO$. Сульфидизатор берут в 100%-ном избытке для шлаков отражательной печи и в 500%-ном избытке для шлаков электрич. печи. Установлено, что прокаливание III с сульфидизатором при 1050—1100° в вакууме 0,5—0,1 *мм* рт. ст. позволяет удалить из них Sn в виде практически чистого SnS из III отражательной печи на 96—98% при избытке сульфидизатора в 100%, и из III электрич. печи на 71—77% при избытке сульфидизатора в 500%. Библ. 5 назв. В. Шацкий

64965. **Получение раствора сульфата марганца, годного для электролиза из обогащенных отвалов породы Уркутского месторождения. Хорват** (Elektrolizishez viheto manganoszulfátos oldat eloállitása az úrkúti mosási meddőből. Horváth Zoltán), Magyar tud. akad. műsz. tud. oszt. közl., 1956, 18, № 1—4, 73—104 (венг.)

В отвальной породе Mn (в кол-ве 19%) находится в виде MnO_2, труднорастворимого в H_2SO_4, а также Fe (13%) в виде лимонита. Описаны процессы восстановления MnO_2 в MnO газами, очистки его от примесей и получение электролита без примесей Fe. Библ. 14 назв. Д. Пюшпеки

64966. **Доклад об опытах по выщелачиванию, по щелочной очистке и по осаждению марганца карбонатных марганцовых руд Уркутского рудника. Хорват, Бурноцкий** (Beszámoló az úrkúti karbonátos mangánérccel végzett lúgzási, lúgtisztítási és mangánleválasztási kísérletekrol. Horváth Zoltán, Burnóczky Lajos), Magyar tud. akad. műsz. tud. oszt. közl., 1956, 18, № 1—4, 147—170 (венг.)

Изучены условия получения карбоната Mn из руды состава (в %): $MnCO_3$ 32, $FeCO_3$ 19, $CaCO_3$ 6,3, $MgCO_3$ 6,6, Al_2O_3 5,4, SiO_2 19,5, H_2O 11,2. Руду без дополнительной обработки выщелачивают 4%-ной H_2SO_4 (получаемой при электролитич. произ-ве Mn) и затем осаждают Mn. Библ. 8 назв. Д. Пюшпеки

64967. **Обработка сернистым газом отвальной породы, получающейся после прохождения марганцевой руды Уркутского месторождения через гидроциклон. Бурноцкий** (Urkúti dioxidos mangánérc hidrociklon — meddőjének kéndioxidos kezelése. Burnóczky Lajos), Kohász. lapok, 1956, 11, № 2, 67—71 (венг.)

Содержание Mn в отвальной породе 17,3%. Выход Mn растет с увеличением т-ры, времени выщелачивания и с увеличением содержания SO_2 в газе и не зависит от состава рудной пульпы. Оптимальные условия работы: время выщелачивания 30 мин., кол-во SO_2 — 1,5-кратное от теоретически необходимого, конц-ия SO_2 (газ) 7,1%, выход Mn составляет 80,3%. Кол-во Mn в виде MnS_2O_6 12,1% от общего кол-ва Mn. Библ. 59 назв. Д. Пюшпеки

64968. **Производство и применение хлоратов. Нодзаки, Фудзисиро**, Сэйсан кэнкю, 1956, 8, № 3, 5—10 (японск.)

Обзор. Библ. 8 назв. Г. Рабинович

64969. **Извлечение йода и брома. Имадзи**, Кагаку когё, 1956, 7, прилож. № 1, 86—88 (японск.)

Обзор способов извлечения йода и брома из рассолов и буровых вод нефтяных скважин и применение этих способов в Японии. Г. Рабинович

64970 П. **Гидрид лития и кальция и процесс получения его. Стейгер** (Calcium-lithium hydride and process of making it. Steiger Leonard W.) [Maywood Chemical Works]. Пат. США 2735820, 21.02.56

Предлагают способ получения смеси гидридов Li и Ca, содержащей 1%—50% (5%) LiH и $\leqslant 3\%$ Li и Ca в виде элементов и имеющей форму твердых р-ров

двух гидридов. Сплав Li с Ca (содержание металлов в сплаве пропорционально составу смеси гидридов) помещают в автоклав и пропускают H_2 для удаления воздуха; затем при постоянном и непрерывном пропускании H_2 (при давл. 0,35 *ати*) т-ру поднимают до 400° для инициирования р-ции. Дальнейшее нагревание происходит за счет тепла, выделяющегося при р-ции. Процесс длится несколько часов до стабилизации давления H_2 в реакционном сосуде (без добавления H_2).

Д. Трифонов

64971 П. **Метод очистки каустической соды** (Procédé de purification de la soude caustique) [Soc. An. Progil]. Франц. пат. 1110477, 13.02.56

Технический 48—50%-ный едкий натр растворяют в спиртах и нагревают р-р, выпадают примеси NaCl и $NaClO_3$ в виде капель, которые отделяют декантацией. В р-ре остается чистый NaOH, из которого отгоняют спирт, последний рециркулирует в системе. Процесс ведут методом противотока непрерывно или периодически. Очищ. NaOH содержит 0,1—0,2% NaCl + + $NaClO_3$. Приведена схема установки.

Л. Михайловский

64972 П. **Рафинирование жидкой едкой щелочи.** **Судзуки Сю, Накагава Хидэо, Фукунага Томио, Такахаси Кадзуо** [Цуруми Сода Кабусики Кайся]. Японск. пат. 4877, 15.07.55

К р-ру едкой щелочи добавляют крахмал, взвесь или водн. р-р какого-либо водорастворимого высокомолекулярного электролита или смесь этих электролитов, напр., альгиновую к-ту, карбоксиметилцеллюлозу, полиакриловую к-ту, полиметакриловую к-ту, сополимеры акриловой и метакриловой к-ты, соли щел. металлов и указанных выше к-т (при рафинировании NaOH — соли Na, а при рафинировании KOH — соли K). По прошествии 1—12 час. введенная добавка образует вместе с примесями гель и оседает. Верхний осветленный слой р-ра удаляют и получают р-р едкой щелочи с незначительным содержанием примесей. Пример. К 10 000 *л* р-ра NaOH (конц-ии 50,2%), содержащего примесь соединений Fe в виде беловатой взвеси, добавляют 200 *л* 0,1%-ного р-ра Na-соли полиакриловой к-ты. Все это тщательно перемешивают и оставляют на 5 час. в покое. Затем осторожно через вентиль, расположенный несколько выше дна резервуара, удаляют из резервуара верхний осветленный слой и отделяют его таким образом от осевшего на дне резервуара геля. Содержание Fe в р-ре (в перерасчете его на Fe_2O_3) понизилось с 0,03% до 0,004%. В. Зломанов

64973 П. **Способ производства стабилизированного кислого пирофосфата натрия. Райт** (Process for the production of stabilized sodium acid pyrophosphate. Wright Felix H., Jr) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2737443, 6.03.56

Для получения кислого пирофосфата Na, обладающего повышенными хлебопекарными свойствами и стабильностью, 1—12,5%-ный р-р NaH_2PO_4, содержащий 0,1—0,2% K_2O и 0,025—0,075% Al_2O_3, выпаривают при нагревании досуха и прокаливают при 225—235° до образования пирофосфата, затем выдерживают 1—4 часа при атмосферном давлении и далее при 235—245° и при парц. давлении водяных паров 230—70 *мм* рт. ст. Водн. р-р такого пирофосфата обладает пониженной мутностью.

В. Матвеев

64974 П. **Очистка промышленной поваренной соли.** **Мийоси Семпати, Оками Ясухару, Охаси Йосио** [Токуяма Сода Кабусики Кайся]. Японск. пат. 4424, 28.06.55

Сырую соль, применяемую в пром-сти, измельчают до размера зерен 10—60 меш. Порошок промывают насыщ. р-ром сырой соли, при этом отделяют примеси, нерастворимые в воде. Затем порошок вновь измельчают до величины ⩽ 100 меш, снова промывают насыщ. р-ром чистой NaCl, удаляя примеси солей Ca и Mg. Получают NaCl высокой чистоты, почти не содержащий Ca и Mg. Пример. 20 *кг* сырой соли размалывают до 10—60 меш, промывают 80 *л* насыщ. р-ра этой же сырой соли при обычной т-ре. Затем порошок вторично размельчают до 160 меш и промывают его 40 *л* насыщ. очищ. р-ра NaCl. Если соль-сырец до ее очистки содержала (в %): нерастворимых в воде примесей 0,112, CaO 0,201 и MgO 0,246, то после 1-й промывки нерастворимые в воде примеси составляли 0,080, CaO 0,141 и MgO 0,025. После 2-й промывки содержание нерастворимых в воде примесей составляло 0,078%, CaO 0,000% и MgO 0,0018%. В. Зломанов

64975 П. **Получение твердого сульфида натрия, почти не содержащего железа. Мияцу Хидэо, Микаса Есиюки, Фукухара Тиаки, Накахара Кунио** [Асахи кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 4874, 15.07.55

Р-р Na-сульфида нагревают несколько выше точки кипения до т-ры ~ 160—170° (165°) и концентрируют. Затем р-р охлаждают до 90—100° и на некоторое время оставляют в покое. В результате из р-ра выпадает осадок в виде игольчатых кристаллов красного цвета. Спустя примерно 8 час. (т-ра все время поддерживается на одном уровне) верхний осветленный слой р-ра отделяют и помещают в отдельный резервуар, где он и затвердевает. Содержание Fe в отвердевшем р-ре составляет 0,02—0,03%. Пример. Р-р сырого Na-сульфида концентрируют в железном котле. Когда т-ра р-ра достигнет 160°, концентрирование прекращают и р-р переливают в другой резервуар с двойными стенками и охлаждают до 90°. Между двойными стенками второго котла пропускают пар, и таким образом т-ру р-ра все время поддерживают на уровне 90° в течение 8 час. Содержание Fe в верхнем осветленном слое после 8 час. равнялось 0,03%, в то время как сразу же после завершения концентрирования р-ра оно было равно 0,18%. Осветленный р-р спустя 8 час. помещают в другой резервуар, где при 85° он отвердевает.

В. Зломанов

64976 П. **Осаждение гексаванадата натрия. Лундкуист** (Precipitation of sodium hexavanadate. Lundquist Adolph Q.) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Пат. США 2733980, 7.02.56

Руду, содержащую V, обжигают с NaCl и Na_2SO_4, после чего водорастворимые соединения V вымывают водой; рециркуляцию промывной жидкости продолжают до общей весовой конц-ии NaCl + Na_2SO_4 в ней 5—20%. Р-р нагревают до т-ры не выше ее т-ры кипения, после чего при перемешивании добавляют H_2SO_4 до pH 2—3 для осаждения $Na_4(V_6O_{17})$. Метод обеспечивает более быстрое и полное (содержание V в фильтрате ~ 0,01%) осаждение $Na_4(V_6O_{17})$, чем обычные методы, и получение более чистого продукта (содержание S ⩽ 0,085%). Приведена схема процесса.

В. Иванов

64977 П. **Получение карбонатов и сульфата аммония из сульфидной руды. Тамаки Дзинти.** Японск. пат. 9321, 21.12.55 [Chem. Abstrs, 1957, 51, № 22, 18505 (англ.)]

4000 *кг* Fe-сульфидной руды обжигали с воздухом; после достижения вверху печи т-ры 670° обжиговый газ подвергали циркуляции через печь снизу вверх 5 раз. Огарок суспендировали в 5900 *кг* воды и отфильтровали. Р-р обработали 1490 *кг* NH_3, а затем CO_2 и получили осадок карбонатов 4368 *кг*. Фильтрат выпарили до 5790 *л* и после охлаждения до —1,8° получили 0,8 *кг* карбонатов, а после охлаждения до —3,8° — выкристаллизовалось немного очень чистого $(NH_4)_2SO_4$. Затем р-р выпарили и получили 5786 *кг* $(NH_4)_2SO_4$.

Г. Рабинович

64978 П. Рафинирование маточного раствора сульфата аммония [и получение селена].Ояма Гокити, Мисуми Фумио, Ямамото Сигейоси, Нагаока Токудзо, Мацунага Нарихиса, Эдамура Тасси [Убе когийо кабусики кайся]. Японск. пат. 8274, 16.11.55

К маточному р-ру, из которого осаждают кристаллы $(NH_4)_2SO_4$, добавляют небольшое кол-во $CS(NH_2)_2$ (или в 2—3 раза больше чем кол-во Se, содержащегося в маточном р-ре), нагревают до т-ры $> 60°$, осаждают Se и удаляют его из р-ра. Пример. К 1000 *л* маточного р-ра $(NH_4)_2SO_4$ с содержанием Se 6 *г/л* добавляют $CS(NH_2)_2$ в кол-ве, равном содержанию Se в маточном р-ре, т. е. 0,6 *кг*. Все это в течение 3 час. нагревают при 80° и осаждают Se. Р-р фильтруют и отделяют Se от р-ра. Осадок Se обычным методом растворяют в HCl или в р-ре $KClO_3$, фильтруют, фильтрат восстанавливают N_2H_4 и сушат при 105°, получают 0,588 *кг* чистого Se. Выход Se 98%. М. Гусев

64979 П. Печь для получения металлического магния непрерывным восстановлением и перегонкой. Исицука Хироси. Японск. пат. 5505, 2.09.54

Агрегат для получения Mg из руды или для рафинирования Mg состоит из вертикальной печи и нескольких сборников Mg. Печь, находящуюся под вакуумом, нагревают до т-ры испарения Mg (1300°). Через загрузочный бункер сырье (обожженный доломит) и восстановитель (С и др.) загружают в печь. Mg восстанавливается и возгоняется. Газообразный Mg поступает в сборник, который заполнен инертным газом или воздухом. Через определенное время, закрывая дроссель, прекращают вход в сборник газообразного Mg и направляют его в другой сборник. Цилиндр с Mg опускают вниз и помещают в камеру плавления, где Mg плавят и выпускают из сборника через выпускную летку. Вследствие того, что печь имеет несколько сборников Mg, она может работать непрерывно. Ц. С.

64980 П. Производство [письменного] мела. Кадзи Дзюити. Японск. пат. 5816, 20.08.55

Исходный материал, основным компонентом которого является $CaCO_3$, перемешивают с желатиной, казеином, полиэтиленгликолем и карбоксиметилцеллюлозой. К полученной массе добавляют воду, перемешивают и гранулируют. Сырые гранулы перемешивают с сухим порошком исходного материала, все это сушат, добавляют небольшое кол-во порошка стеарата алюминия, вновь перемешивают и формуют. При желании могут быть добавлены красители. Полученный мел красив, не пристает к рукам и негигроскопичен. Пример. 10 *г* полиэтиленгликоля и 3 *г* казеина растворяют в 30 *мл* 10%-ного водн. р-ра NH_3 и приготовляют пасту. К пасте добавляют р-р 5 *г* карбоксиметилцеллюлозы в 100 *мл* воды и приготовляют связку (I). 900 *г* мела, 70 *г* осажденного $CaCO_3$ и 10 *г* $MgCO_3$ тщательно перемешивают в смесителе и пропускают через сито для получения однородного порошка. 480 *г* этой смеси (II) тщательно перемешивают с I и гранулируют. Берут 500 *г* II, тщательно перемешивают с полученными гранулами так, чтобы II равномерным слоем покрыл эти гранулы, и просушивают при т-ре $\sim 60°$. После просушки добавляют 2 *г* порошка стеарата Al, всю эту смесь тщательно перемешивают и под давлением формуют мелки нужной формы и необходимых размеров. Для получения цветных мелков к II могут быть добавлены соответствующие красители.

В. Зломанов

64981 П. Очистка рассолов от примесей бора. Тадэнума Хатиро, Фудзита Акими, Катода Масами [Сумитомо Кагаку Когё Кабусики Кайся]. Японск. пат. 6661, 20.09.55 [Chem. Abstrs, 1957, 51, № 22, 17714 (англ.)]

Для получения Mg содержание B в рассоле должно быть снижено до 0,01%, считая на $MgCl_2$. В качестве адсорбента применяют активированную Al_2O_3. Изотерма адсорбции при 17°: $X = 0{,}012\,C^{1,3}$, где x — *мг* B, адсорбированного 1 *г* Al_2O_3, C — *мг* B в 1 *л* рассола. При высоких т-рах адсорбция уменьшается. Пример. 250 *г* порошковидного Al_2O_3 размером 0,12—0,06 *мм* добавили к 1 *л* рассола (уд. в. 1,34), содержавшего 380 *г/л* $MgCl_2$. После 30-минутного перемешивания при 17° Al_2O_3 отфильтровали. При такой обработке содержание B в рассоле понизилось от 340 до 31 *мг/л* (0,0082%, считая на $MgCl_2$); коэф. извлечения составлял 91%. Г. Рабинович

64982 П. Печь для рафинирования ртути. Кавамура Сайхэй, Кавамура Айдзо, Кавамура Кэнносукэ. Японск. пат. 6406, 9.10.54

Кирпичная печь для получения Hg имеет две колосниковые решетки, расположенные одна над другой. На нижнюю помещают топливо, на верхнюю обжигаемую ртутную руду. В стенках печи проложены каналы, через которые проходит воздух, нагнетаемый вентилятором в топку. Продукты сгорания и пары Hg проходят пылесборник, а затем ряд параллельно расположенных зигзагообразных холодильников, второй пылесборник и всасывающий вентилятор. Зигзагообразные холодильники имеют в каждом нижнем колене сточные патрубки малого диаметра, соединенные с конич. сборником Hg. Все секции этих холодильников помещены в общий резервуар с охлаждающей водой. М. Гусев

64983 П. Установка для сухой перегонки и рафинирования ртути и серы. Цутия Исаму, Канай Юдзи. Японск. пат. 5605, 6.09.54

В верхней части нагревательной печи расположены горизонтально цилиндры со шнеками. Руда поступает через загрузочное устройство, расположенное в верхней части на одном конце каждого из этих цилиндров, и при помощи шнека подается в установку. С противоположной стороны в горизонтальные цилиндры из нагревательной печи поступают отходящие горячие газы, которые выводятся в атмосферу через дымовую трубу. Подогретая этими газами руда через питательную трубу поступает в плоские цилиндры, расположенные в печи и имеющие горизонтальную ось и радиальные лопасти. Радиальные лопасти закреплены на общей оси. Благодаря вращению лопастей руда нагревается в плоских цилиндрах равномерно и подвергается сухой перегонке. Обогрев производят с внешней стороны горячими газами нагревательной печи. Происходит сухая перегонка Hg или S (в зависимости от загружаемой руды). Остаток после перегонки поступает в спускной трубопровод, откуда он по цилиндрич. трубам при помощи шнеков удаляется через выходное отверстие. М. Гусев

64984 П. Способ использования щелоков, получаемых при промывке газов, поступающих с операции электролитического получения алюминия. Дале (Process for the utilisation of the gas washing lye from aluminum electrolysis. **Dale Halvard**) [A/S Ardal Verk]. Канад. пат. 511726, 12.04.55

Для получения криолита (I) с использованием HF и F_2 из отбросных газов (ОГ), поступающих с операции электролитич. получения Al, эти газы обрабатывают водн. р-ром NaOH, кол-во которого эквивалентно общему кол-ву F в ОГ. Р-р, содержащий образовавшийся NaF, отфильтровывают от нерастворимых примесей и обрабатывают растворимой в щелочи высокоактивной $HAlO_2$, получаемой разложением глины серной к-той. При этом осаждается I, а в р-ре образуется свободный NaOH. Для дальнейшего выделения I к р-ру прибавляют $NaHCO_3$ до pH 8—9. Все операции проводят при 40—100° (60—100°). Осадок I отделяют от

р-ра и сушат. $HAlO_2$ может применяться в виде р-ра в 10—20%-ном р-ре NaOH. Л. Херсонская

64985 П. **Метод обработки руд редкоземельных элементов.** Кейси (Method of treating rare earth ores. Kasey John Bryant). Пат. США 2735747, 21.02.56

Руды, содержащие минералы редкоземельных элементов (РЗЭ) и лантана, отделяют от пустой породы (кальцита, барита, витерита) гравитационным методом. Для этого руду, содержащую карбонаты РЗЭ и La, измельчают до размеров частиц 0,6—7,5 *см* в диаметре, затем прокаливают при 1000—1200°, вследствие чего карбонаты РЗЭ и La, а также $CaCO_3$ и $BaCO_3$ разлагаются, превращаясь в окислы, причем уд. вес окислов РЗЭ и La_2O_3 много выше, чем для CaO и BaO. Смесь окислов обрабатывают водой, превращая окислы Ba и Ca в гидраты, а окислы РЗЭ и La остаются без изменения; суспензию их, состоящую на 5—10% из твердого в-ва, помещают в концентратор, где тяжелые окислы РЗЭ и La отделяются от легких $Ba(OH)_2$ и $Ca(OH)_2$. В случае присутствия в обрабатываемой руде барита необходим восстановительный обжиг для перевода тяжелого $BaSO_4$ в легкий BaS. Д. Трифонов

64986 П. **Рафинирование металлического титана с помощью вакуумного разделения и обработки серной кислотой.** Исицука Хироси. Японск. пат. 7853, 28.10.55

Способ рафинирования состоит в том, что губчатый Ti, оседающий на стенках восстановительной камеры, подвергается вакуумному нагреванию (при 950° и давл. $10^5 - 10^6$ *мм* рт. ст.) в этой же камере в целях частичного удаления примесей. Затем губка удаляется из камеры, измельчается и путем обработки H_2SO_4 (при pH р-ра 4) очищается от оставшихся примесей. Л. М.

64987 П. **Производство двуокиси титана.** Миллер (Production of titanium dioxide. Miller Ralph) [The Chemical Foundation, Inc.]. Пат. США 2732310, 24.01.56

Для получения TiO_2 типа рутила сырье обрабатывают при повышенной т-ре C и Cl_2, образующийся $TiCl_4$ очищают от примесей, и проводят р-цию гидролиза, обрабатывая последний HNO_3 и водой. В результате этого получается гидратированный TiO_2 рутильного типа и газообразная смесь Cl_2 и NOCl. Последнюю пропускают через взвесь MnO_2 в воде, в результате чего получают Cl_2, возвращаемый на стадию хлорирования руды, и водн. р-р $MnCl_2$ и $Mn(NO_3)_2$. Р-р обрабатывают HNO_3 и MnO_2, при этом происходит дополнительное выделение Cl_2 (из $MnCl_2$) и образуется добавочное кол-во $Mn(NO_3)_2$. Полученный р-р $Mn(NO_3)_2$ подвергают термич. разложению в присутствии воды и воздуха с образованием MnO_2. Эту стадию процесса проводят, распыляя конц. р-р $Mn(NO_3)_2$ при 200° в псевдоожиженный слой MnO_2, создаваемый током воздуха. Полученные HNO_3 и MnO_2 разделяют и возвращают на предыдущие стадии процесса. Для получения Ti-пигмента возможно стадию гидролиза $TiCl_4$ проводить в присутствии $CaSO_4$, $BaSO_4$ или же другой инертной добавки. В. Матвеев

64988 П. **Получение затравочных кристаллов рутила.** Араи, Есиро, Ёсии Сигэо, Каванэ Ясухико [Сакаи Кагаку Когё Кабусики Кайся]. Японск. пат. 7066, 3.10.55

2 *кг* титановой к-ты (в виде TiO_2), полученной в результате гидролиза $TiOSO_4$, диспергируют в 27,4 *л* р-ра $ZnCl_2$, конц-ии 250 *г/л*, после чего при перемешивании добавляют 35,3 *л* р-ра Na_2CO_3 (конц-ии 150 *г/л*); pH р-ра доводят до 6,5. Осадок дважды промывают декантацией, фильтруют, сушат и прокаливают 1 час при 850°. Получают 6,0 *кг* Zn_2TiO_4, к которым добавляют 24,7 *л* 20%-ной HCl ($TiO_2 : HCl = 1$ моль : 2 моля) и в течение 3 мин. выдерживают при 85°; получают затравочные кристаллы рутила. Все это фильтруют и получают 25,5 *л* фильтрата или 25,5 *л* р-ра $ZnCl_2$ (256 *г/л*), что в пересчете на $ZnCl_2$ составляет 6,53 *кг*. Коэф. регенерации Zn составляет 95,4%. Затравочные кристаллы рутила добавляют к 380 *л* р-ра $TiOSO_4$ ($TiO_2 = 210$ *г/л*). Содержание TiO_2 в затравочных кристаллах составляет 2,5% от содержания TiO_2 в р-ре. Смесь кипятят в течение 2,5 час. Полученную титановую к-ту обрабатывают обычным методом и в течение 1 часа прокаливают при 900°; получают 77 *кг* титановых белил с уд. в. 4,21. В. Зломанов

64989 П. **Получение раствора, содержащего титан.** Ватанабэ Фумио [Исихара Сангё Кабусики Кайся]. Японск. пат. 5166, 27.07.55

Шлак железистых песков или титановых руд, содержащий ≥ 65 вес.% Ti в виде TiO_2 и ≥ 1 вес.% Ti с валентностью < 4, смешивают с какой-либо титановой рудой, содержащей ≥ 1 вес.% Fe_2O_3, напр. ильменитом, в отношении 8 ч. шлака на 2 ч. руды. Смесь сушат и измельчают. На 1 вес. ч. порошка смеси добавляют 1,62 вес. ч. H_2SO_4. По окончании р-ции из р-ра выпадает осадок в виде кека. К осадку добавляют воду, отделяют обычным способом непрореагировавший остаток, промывают его водой и получают р-р с конц-ией 51—53° Бе′. Содержание TiO_2 в таком р-ре составляет 200 *г/л*, содержание Fe 45—50 *г/л* и отношение $Fe/TiO_2 = 0{,}21$. Коэф. извлечения Ti равен 95—96% от общего кол-ва Ti, содержащегося в шлаке и руде. Если учесть, что часть Ti еще остается в H_2SO_4, частично содержащейся в этом р-ре, то выход Ti можно считать равным 98%. Патентуемый метод получения р-ров, содержащих Ti, дает возможность: более полно использовать мощность производственных установок (в частности, повышается производительность дробилок); сократить издержки произ-ва (в частности, за счет значительного сокращения расхода H_2SO_4) и значительно повысить выход Ti по сравнению с ныне существующими методами получения р-ров, содержащих Ti, из одних только шлаков титановых руд (выход Ti — 92%) или из титановых руд без добавления шлаков (выход Ti 83%). В. Зломанов

64990 П. **Улучшенный метод получения четыреххлористого титана из железистых песков и ильменита.** Исидзука Хироси. Японск. пат. 4875, 15.07.55

К железистым пескам или ильмениту с высоким содержанием Ti добавляют восстановитель (древесный уголь) и флюс, подвергают все это восстановительной плавке в электропечи и получают, с одной стороны, Fe, а с другой — шлак с высоким содержанием Ti. К расплавленному шлаку добавляют в качестве восстановителя Si, FeSi или C; часть железа, оставшаяся еще в шлаке в виде FeO (7—13%), восстанавливается и происходит полувосстановление Ti. Затем шлак размельчают, удаляют из него Fe магнитной сепарацией и в присутствии восстановителя действуют на шлак Cl_2-газом при 300—600°; получают $TiCl_4$ высокой степени чистоты. В. Зломанов

64991 П. **Использование газов, отходящих из печи, для хлорирования.** Ито Тиаки, Кодзима Исао, Йотомэ Кадзуаки [Осака Титаниуму Сэйдзо Кабусики Кайся]. Японск. пат. 7414, 15.10.55

При произ-ве $TiCl_4$ отходящие из печи газы содержат CO_2, хлор и $TiCl_4$. Для утилизации паров $TiCl_4$ предлагают отходящие из печи газы насыщать водяными парами, а затем пропускать через нагретую до т-ры $> 200°$ камеру, в результате р-ции $TiCl_4$ с водой происходит образование TiO_2 и HCl, которые улавливают. Пример. 5 *л* газов, отходящих из печи для хлорирования, смешивают при 25° с двойным объемом насыщ. водяными парами воздуха и пропускают через нагре-

тую до 200° (± 2°) кварцевую трубку с внутренним диам. 30 *мм* и длиной 300 *мм*. Выходной конец трубки заполняют набивкой из стеклянной ваты и охлаждают. На стеклянной набивке осаждается 0,5 *г* TiO_2.

М. Гусев

64992 П. Способ непрерывного извлечения металлов из сульфидных руд. Пендер К. Японск. пат. 8052, 7.11.55

Удаление S из сульфидных руд возможно с помощью другого металла по р-ции $MeS + Me' \rightleftarrows Me + Me'S$. Практически эта р-ция сдвигается вправо не полностью; кроме того, из-за высокой т-ры плавления сульфидов извлекаемые металлы испаряются. По предлагаемому методу сульфидные руды плавятся вместе с сульфидами щел. металлов, с окислами и С. При этом протекает р-ция: $PbS + ZnO + Na_2S + C \rightleftarrows Pb + ZnS + Na_2S + CO$. Благодаря присутствию Na_2S т-ра плавки понижается. Вместо Na_2S могут быть введены другие виды соли, которые, реагируя с сульфидом извлекаемого металла, переходят в Na_2S (напр., карбид Na). В одном из опытов, проведенных по этому способу, получен Pb чистотой 99,7—92,2 при извлечении 97—98%.

Л. Х.

64993 П. Установка для производства фтористого водорода. Оцубо Тосиюки [Тюгай когйо кабусики кайся]. Японск. пат. 8922, 7.12.55

Плавиковый шпат и H_2SO_4 загружают в реактор, в котором их перемешивают мешалкой и подогревают, образуется HF (газ). Последний поступает в инжекторный абсорбер, в который инжектируется вода, и далее вместе с водой в первую камеру конденсатора, где он охлаждается. Из камеры конденсатора газообразный HF поступает в следующую камеру конденсатора, где опять охлаждается и частично растворяется в воде, затем HF переходит в первую камеру второго конденсатора. Здесь он охлаждается еще и опять частично растворяется в воде. Оставшаяся часть HF по трубопроводу поступает в нижнюю часть абсорбционной колонны. Вода из первого конденсатора, содержащая HF, поступает во второй конденсатор и далее в герметически закрытый резервуар, где охлаждается и затем сифоном подается в сборник, из которого насосом вновь подается в инжекторный абсорбер. Газообразный HF, поступающий из реактора, вновь растворяется в воде и постепенно насыщает ее до требуемой конц-ии. После насыщения воды газом HF до необходимой конц-ии она выводится из установки. Вода из абсорбционной колонны сначала собирается в промежуточный сборник, а потом переходит самотеком в основной сборник, из которого подается насосом в инжекторный абсорбер. Выходящий из абсорбционной колонны газ почти не содержит HF.

М. Гусев

64994 П. Аппарат для получения газообразного хлористого водорода. Фудзии Кэйсукэ, Сато Киитиро [Асахи Касэй Когё Кабусики Кайся]. Японск. пат. 8668, 28.12.54

Форсунка для сжигания Cl_2 и H_2 в HCl состоит из двух стеклянных концентрич. трубок, из которых наружная имеет патрубок и служит для подводки H_2, а внутренняя, через которую подают Cl_2, имеет распределительное устройство в виде спиральной крыльчатки (или крестообразной перегородки спиральной формы) и спиральные выступы. Благодаря этому происходит более равномерное перемешивание газов и полное сгорание Cl_2.

М. Гусев

64995 П. Отделение кобальта из карбонильных соединений кобальта. Нива Тан, Кикути Йосиаки, Каммимура Сигэо [Мицубиси касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 2666, 11.04.56

К карбонильным соединениям (КС), содержащим соединения Co, добавляют катионообменные смолы с константой диссоциации $> 1{,}5 \times 10^{-5}$, напр. сульфосмолу, и если необходимо, то продувают какой-либо инертный газ, напр. N_2, затем в течение 1—24 час. нагревают при 50—80°. По другому варианту в башню, с насадкой из катионообменной смолы, сверху вниз непрерывно пропускают КС $Co(CO)_5$ или $Co(CO)_4H$ и одновременно снизу вверх медленно продувают инертный газ (N_2). КС распадаются с выделением CO, происходит замещение ионов Co ионами смолы и получаются новые соединения, не содержащие Co. Выделившийся в этот момент из карбонильных соединений CO вместе с продуваемым газом легко выводится из колонны за систему и вновь полученные КС не содержат в себе Co, что способствует удлинению срока службы смолы. Содержание Co в очищ. продукте весьма незначительное, всего лишь 0,2—0,3 *мг/л*. Выход Co 99,8—99,97%. После завершения процесса отделения Co смолу промывают спиртом и водой, затем обрабатывают HCl (к-та) и удаляют из нее Co в виде $CoCl_2$, после чего вновь промывают водой, затем обезвоживают спиртом. Регенерированная смола вновь используется для отделения Co.

В. Зломанов

64996 П. Укрепление мягких грунтов под фундамент с помощью химических растворов. Кубо Наоси. Японск. пат. 6020, 27.08.55

Два р-ра, один из них — р-р силиката Na или смешанный р-р силиката Na с $AlCl_3$ и второй — р-р H_3BO_3 или смешанный р-р H_3BO_3 или же бората Na с к-той одновременно вводят в почву. Время и степень затвердевания почвы регулируют конц-ией обоих р-ров и соотношением отдельных компонентов. Пример. 1-й р-р: 1 ч. силиката Na с уд. в. 1,67; 0,05 ч. $AlCl_3$ и 0,8 ч. воды. Уд. вес р-ра 1,38. Для того, чтобы предотвратить выпадение силиката Al р-р перемешивают мешалкой, работающей на высоких скоростях, до полного растворения осадка. 2-й р-р — 4%-ный р-р H_3BO_3 или смешанный р-р 4%-ной H_3BO_3 с 1%-ной H_2SO_4. Соотношение 1-го р-ра ко 2-му 1 : 1,9. Время затвердевания почвы при 19° 21 мин.

М. Гусев

См. также: Способ выделения синильной к-ты из хвостовых газов при произ-ве акрилонитрила 65200

УДОБРЕНИЯ

Редактор *И. Л. Гофман*

64997. Обзор работы суперфосфатных цехов за 1956 год (по данным технических отчетов). Цырлин Д. Л., Научно-техн. информ. бюл. Научн. ин-т по удобр. и инсектофунгисидам, 1957 (1958), № 9, 3—14

Приведены сравнительные данные по объему продукции, среднему съему суперфосфата с 1 $м^3$ камер в час, анализам продукта, норме, конц-ии и т-ре H_2SO_4, уд. расходу сырья и по другим показателям.

Е. Бруцкус

64998. Из опыта работы суперфосфатного производства Пермского химзавода. Патрушев Д. А., Стеклова М. Н., Научно-техн. информ. бюл. Научн. ин-т по удобр. и инсектофунгисидам, 1957 (1958), № 9, 15—19

Описана реконструкция суперфосфатного цеха — перевод на непрерывное смешение H_2SO_4 и апатита и приведено сравнение показателей работы цеха при периодич. и непрерывном смешении. Улучшение работы достигнуто за счет: 1) увеличения продолжительности пребывания пульпы в смесителе с 1—1,5 мин. до 5—6 мин. и повышения т-ры с 90° до 100—110°; 2) повышения конц-ии H_2SO_4 с 62—63% до 67—68%, благодаря чему влажность камерного супер-

фосфата понизилась с 16—17% до 12—13%, а содержание P_2O_5 усвояемой повысилось до 16,7—17%.

Е. Бруцкус

64999. **Влияние магния на процесс гидротермической переработки фосфатов. Вольфкович С. И., Илларионов В. В., Ремен Р. Е.,** Хим. пром-сть, 1957, № 8, 469—472

Приведены результаты опытов по обработке H_2O-паром апатитового концентрата с добавками SiO_2, CaO и MgO при 1450° и синтетич. $Ca_5F(PO_4)_3$ с добавками SiO_2, $CaCO_3$ и $MgCO_3$ при 1350—1450°. Установлено, что при замене Ca магнием содержание лимоннорастворимой P_2O_5 в продуктах повышается. Это объясняется образованием легкоплавких соединений MgO с SiO_2, что ускоряет диффузионные процессы, облегчая удаление F в виде SiF_4. Максим. влияние MgO обнаруживается при избытке SiO_2, без которого MgO не влияет на процесс. При неполном обесфторивании для предотвращения кристаллизации $Ca_5F(PO_4)_3$ необходима закалка продукта. При полном обесфторивании закалка необходима для предотвращения перехода α-$Ca_3(PO_4)_2$ в трудно усвояемую β-модификацию. Закалка не нужна только при избытке CaO в шихте, при плавлении и последующем охлаждении которой кристаллизуются Ca-силикофосфаты, не претерпевающие полиморфных превращений. Превращение апатита в усвояемое удобрение в присутствии MgO и SiO_2 протекает в большой степени и без H_2O-паров. Фосфориты Каратау, содержащие достаточное кол-во MgO и SiO_2 (или после соответствующей корректировки), можно переработать в лимоннорастворимые удобрения путем плавления без введения H_2O-пара, аналогично произ-ву плавленых Mg-Ca-фосфатов. Библ. 9 назв.

Е. Бруцкус

65000. **Исследования магниевого суперфосфата, содержащего магнезию, полученную из морской воды. Нагаи, Осима, Ирокава** (Nagai Shoichiro, Oshima Nobumasa, Irokawa Yoshimichi), Нихон сио-гаккайси, Bull. Soc. Salt Sci., Japan, 1957, 11, № 6, 314—322 (японск.; рез. англ.)

Обычный Ca-суперфосфат, ввиду отсутствия в нем MgO, ниже по качеству плавленого P-удобрения, полученного из природного фосфата и серпентина и содержащего (в %): P_2O_5 20—22, SiO_2 22—25, CaO 25—30, MgO 16—20. Поэтому были приготовлены Mg-Ca-суперфосфаты смешением суперфосфата с различными материалами, содержащими MgO, напр. с серпентином, доломитом или MgO, полученной из морской воды. Исследовано изменение растворимости P_2O_5 и MgO этих суперфосфатов в 2%-ной лимонной к-те или в 0,5 н. HCl при хранении в течение 1, 4, 8 и 12 недель.

Е. Бруцкус

65001. **Калий. Добыча, переработка и применение в сельском хозяйстве. Ветцель** (Das Kali. Gewinnung, Verarbeitung und Anwendung in der Landwirtshaft. Wetzel A.), Techn. und Landwirtsch., 1956, 8, № 5, 100—101 (нем.)

Обзор.

Т. Беломестнова

65002 П. **Улучшение физических свойств нитрата аммония или составов, содержащих его. Эймс** (Improvements in or relating to ammonium nitrate and compositions. containing it. Ames Jack) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Англ. пат. 743602, 18.01.56

Для уменьшения слеживаемости частицы NH_4NO_3 покрывают растворимой в насыщ. водн. р-ре NH_4NO_3 при 20° солью продукта конденсации 1 моля HCHO и 2 молей α- или β-нафталинмоносульфокислоты или 1 моля HCHO и 2 молей эквимолекулярной смеси α- и β-нафталинмоносульфокислоты [Na-солью α,α′-, α,β′- или β,β′ (предпочтительно)-динафтилметандисульфокислоты]. При добавке соли в кол-ве ⩾ 0,01% (0,025—0,1%), считая на сухое в-во, NH_4NO_3 **(IV)** кристаллизуется из р-ра в виде пластинок (вместо игл или призм). Соль можно также добавлять к плаву NH_4NO_3 или распылять водн. р-р соли над частицами NH_4NO_3, которые нужно непрерывно перемешивать при сушке и охлаждении до понижения их т-ры < 32,3°.

Г. Рабинович

65003 П. **Получение кристаллического нитрата аммония. Антл** (Production of crystalline ammonium nitrate. Antle Herbert R.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2782108, 19.02.57

Для получения неслеживающихся однородных и прочных гранул NH_4NO_3, пригодных в качестве удобрения, плав NH_4NO_3 с влажностью < 6% (4—5%) при 130—150° (140—145°) разбрызгивается в башне при охлаждении образующихся гранул до т-ры выше т-ры перехода тетрагональной модификации NH_4NO_3 в моноклинную, т. е. до 84,2—100° (87—93°). Выходящие из башни гранулы сушат до влажности < 1% (< 0,5%), охлаждают и опудривают. Приведена схема.

Г. Рабинович

65004 П. **Улучшение физических свойств нитрата калия или составов, содержащих его. Эймс** (Improvements in or relating to potassium nitrate and compositions containing it. Ames Jack) [Imperial Chemical Industries Ltd.]. Англ. пат. 744499, 8.02.56

Для уменьшения слеживаемости кристаллы KNO_3 покрывают растворимой в насыщ. р-ре KNO_3 при 20° солью продукта конденсации 1 моля HCHO и 2 молей нафталинмоносульфокислоты, напр. Na-солью α,α′-, β,β′- или α,β′-динафтилметандисульфокислоты, взятой в кол-ве ⩾ 0,025% (0,05—0,1%), считая на сухой KNO_3. Эту соль можно растворять в р-ре, из которого кристаллизуется KNO_3, или же распылять ее водн. р-р над кристаллами KNO_3.

Г. Рабинович

65005 П. **Производство сульфата аммония. Отто** (Production of sulphate of ammonia. Otto Carl). Пат. США 2759796, 21.08.56

Для непрерывного получения крупных кристаллов $(NH_4)_2SO_4$ в скруббер (без насадки), через который проходит коксовый газ с небольшим содержанием NH_3, вбрызгивают в нескольких местах через спец. сопла жидкость (Ж), насыщ. $(NH_4)_2SO_4$ и содержащую H_2SO_4 и ⩾20% кристаллов $(NH_4)_2SO_4$. Процесс улучшается при подаче в небольшую секцию скруббера около входа газа Ж в кол-ве, достаточном для быстрой конверсии большей части содержащегося в газе NH_3 в $(NH_4)_2SO_4$, при пересыщении Ж последним на 0,5—1%. Кол-во этой Ж должно составлять 7,6—22,7 *м³/т* $(NH_4)_2SO_4$ (продукта) и ⩾ 50% (⩾ 67%) всей потребной Ж. Рост кристаллов регулируют изменением кол-ва Ж и содержанием в ней кристаллов. Остальную Ж подают в верхнюю, бóльшую часть скруббера. Ж из скруббера поступает в кристаллизатор, а затем в циклонный сепаратор и центрифугу. Приведены схемы.

Г. Рабинович

65006 П. **Получение сульфата аммония. Беруэлл** (Preparation of ammonium sulfate. Burwell Albert L.) [University of Oklahoma Research Institute]. Пат. США 2788269, 9.04.57

Смесь $(NH_4)_2SO_4$ с $CaCO_3$ получают в закрытом аппарате с мешалков р-цией: а) $CaSO_4$ (1 моль) с $(NH_4)_2CO_3$ (1 моль) или NH_4HCO_3 (2 моля) без добавления воды; б) $CaSO_4$ или $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ или $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (1 моль) с NH_3 (2 моля) + CO_2 (1 моль) с добавлением H_2O в стехиометрич. кол-ве, необходимом для образования $(NH_4)_2CO_3$ (соответственно 1, 0,5 и 0 молей). Т-ру поддерживают выше т-ры диссоциации NH_4-карбонатов (> 38—58°), но ниже т-ры диссоциации $((NH_4)_2SO_4$ (< 100°). напр. при т-ре ~ 75°. Для более полной (> 90%) конверсии Ca-сульфата в

$(NH_4)_2SO_4$ р-цию проводят при избытке CO_2 (с двойным кол-вом его). Из полученной смеси $(NH_4)_2SO_4$ с $CaCO_3$ выщелачивают водой $(NH_4)_2SO_4$ и упаривают р-р. Г. Рабинович

65007 П. Способ и аппаратура для отделения загрязнений из раствора, циркулирующего через аммиачный сатуратор (Verfahren und Vorrichtung zum Abscheiden von Verunreinigungen aus der umlaufenden Lauge eines Ammoniaksättigers) [Dr. C. Otto & Co. G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 962252, 18.04.57

Для лучшей очистки от загрязнений, в частности от смолы, р-р из сатуратора для получения $(NH_4)_2SO_4$ непрерывно поступает в небольшой резервуар (Р) спец. конструкции, обеспечивающей вверху вращательное движение жидкости, с конич. днищем. В Р жидкость разделяется на очищ. р-р, который снизу подается насосом (через подогреватель и сборник) обратно в сатуратор, и слой, содержащий загрязнения, перетекающий в расположенный под сатуратором смолоотделитель (значительно большей емкости, чем Р), откуда снизу р-р с кристаллами с помощью эжектора подается тангенциально в Р, а сверху из спец. сборника с поплавком автоматически отводится смола. Приведены схемы. Г. Рабинович

65008 П. Предупреждение поглощения влаги и поддержание рассыпчатости мочевины, используемой для производства удобрений. Михара Сигэтоси, Тэрасаки Йосио, Хирота Масао [Тоё коацу когё кабусики кайся]. Японск. пат. 3721, 22.05.56 [Chem. Abstrs, 1957, 51, № 15, 11676 (англ.)]

Мочевину (100 *г*) тщательно смешивают при 80—85° с пальмитиновой к-той (1 *г*), выдерживают 1 час при указанной т-ре и охлаждают. После хранения в течение 50 и 100 час. поглощение влаги составляет соответственно (в %): без обработки 14,5 и 25.0; после обработки 1% цетилового спирта 5,2 и 15,4; 1% пальмитиновой к-ты 9,4 и 18,0; 1% соевого масла 6,0 и 20,0; 1% арахисового масла 7,4 и 19,2. Г. Рабинович

65009 П. Повышение содержания P_2O_5 в фосфорите, содержащем карбонат кальция, и получение суперфосфата из обогащенного фосфорита (Enrichissement en P_2O_5 d'une roche phosphatée contenant du carbonate de calcium et fabrication de superphosphate à partir de celle-ci) [Etat d'Israel]. Франц. пат. 1130647, 7.02.57

Фосфорит (Ф) размером частиц 0,55—0,09 *мм* смешивают с 5—10%-ной H_2SO_4 в кол-ве, достаточном только для конверсии (полной или частичной) содержащегося в Ф $CaCO_3$ в сульфат, а затем отделяют (напр. в смесителях-отстойниках), суспензию мелких, медленно оседающих кристаллов Са-сульфата от быстро оседающих частиц Ф. Обогащенный Ф перерабатывают известными способами. Оптимальные размеры частиц Ф и кол-во к-ты устанавливают для каждого Ф опытным путем. Пример. 1 *т* Ф размером частиц 0,15 *мм*, содержащего 26% P_2O_5 и 20% $CaCO_3$, смешивают с 1800 *л* 10%-ной H_2SO_4, а затем отделяют Ф от суспензии Са-сульфата. Обогащенный Ф содержит 33—34% P_2O_5; выход ~ 90%. Е. Бруцкус

65010 П. Обработка природного фосфата. Холлингсуэрт (Treatment of phosphate rock. Hollingsworth Clinton A.) [Smith-Douglass Co., Inc.]. Пат. США 2753253, 3.07.56

Обесфторивание природного фосфата (ПФ) производят в 2 ступени. Подаваемый в печь 1-й ступени в виде пульпы ПФ предварительно обогащается F до содержания ≥ 6% в скруббере, в низ которого поступают F-содержащие газы из 2-й ступени. В 1-й ступени при т-ре ~ 1200° материал обесфторивается до содержания 1—3% F, а затем подается в печь 2-й ступени для окончательного обесфторивания при т-ре ~ 1480°. Выделяющиеся в 1-й ступени газы, содержащие ≤ 32 *г/м³* F, направляются в установку для извлечения F, напр. в виде HF. Можно также обогащенный фтором материал: 1) смешать с 10—30% твердого углеродистого материала и обесфторивать его при т-ре ≥ 1090° в атмосфере, содержащей Cl_2 с избытком против необходимого для конверсии всего Са в $CaCl_2$; 2) нагревать при т-ре ≥ 760°, но ниже т-ры плавления материала, в присутствии Cl-содержащего в-ва, напр. HCl, причем большая часть F в материале замещается хлором и улетучивается; частично обесфторенный материал подается в печь 2-й ступени. Приведено 5 схем. Г. Рабинович

65011 П. Производство растворимых фосфатов. Барнс (Production of soluble phosphates. Barnes Marion D.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2750270, 12.06.56

Процесс состоит из следующих ступеней. 1. Смесь природного фосфата (1 вес. ч.) и $(NH_4)_2SO_4$ (1,25 вес. ч.), получаемого в 6-й ступени, плавят, нагревая 6—25 мин. при 450—515° во вращающейся печи; целесообразно проводить эту операцию последовательно в двух печах и подавать $(NH_4)_2SO_4$ в нескольких точках. 2. Полученную массу выщелачивают водой. 3. Отфильтровывают нерастворимый остаток (главным образом $CaSO_4$) от р-ра (I), содержащего P_2O_5 и SO_4; для компенсирования кол-ва SO_4, отводимого с р-ром, можно добавлять $CaSO_4$ в 4-ю ступень. 4. Остаток обрабатывают (в шаровой мельнице) водн. р-ром $(NH_4)_2CO_3$, причем образуется осадок $CaCO_3$. 5. Отфильтровывают $CaCO_3$ (отход, содержащий немного P_2O_5 и SO_4) от р-ра (II) $(NH_4)_2SO_4$, который может содержать также $NH_4H_2PO_4$. 6. Выпаривают р-р II досуха и возвращают $(NH_4)_2SO_4$ в 1-ю ступень; наличие в последнем $NH_2H_2PO_4$ не мешает разложению природного фосфата. 7. Р-р I перерабатывают добавлением NH_3 в фосфаты NH_4 или добавлением карбонатов щел. металлов в фосфаты соответствующих металлов; Na_3PO_4 получают р-цией Na_2HPO_4 с NaOH. Приведена схема. Е. Бруцкус

65012 П. Получение фосфорных удобрений. Накадзава Харуо, Миёси Сэмпати, Матида Кадзуо, Исобэ Такэси [Токуяма сода кабусики кайся]. Японск. пат. 3722, 22.05.56 [Chem. Abstrs, 1957, 51, № 15, 11642 (англ.)]

Смесь 10 *кг* природного фосфата с размером частиц 0,2 *мм*, содержащего 34,29% P_2O_5 общей, 3,1 *кг* порошковидного серпентина (при мол. соотношении $MgO : P_2O_5 = 1 : 1$ и общем содержании 1,571 *кг* SiO_2) и 30 *кг* 45%-ного NaOH нагревали 3 часа в автоклаве при 210° и 12 *ат*. Р-р центрифугировали и получили после промывки водой 14,2 *кг* остатка, содержащего 23,7% P_2O_5, полностью растворимой в 2%-ной лимонной к-те. Г. Рабинович

65013 П. Получение искусственных удобрений. Томитани Сунао, Като Йосихито, Судзуки Йосиро [Ниигата рюсан кабусики кайся]. Японск. пат. 3724, 22.05.56 [Chem. Abstrs, 1957, 51, № 15, 11642 (англ.)]

Смесь 100 ч. серпентина, содержащего (в %): MgO 42,32, SiO_2 41,90, $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ 9,13, и 280 ч. H_3PO_4, содержащей 30,6% P_2O_5, выдерживали 1 сутки. Массу обработали NH_3 (газ), сушили при 100° и получили продукт, содержащий (в %): N 7,0, P_2O_5 общей 25,4, P_2O_5 цитратнорастворимой 25,1, MgO общей 11,0, MgO цитратнорастворимой 8,7. К указанной смеси можно также добавлять K_2SO_4. Г. Рабинович

65014 П. Способ получения удобрения из пульпы, содержащей нитрат аммония, дикальцийфосфат и карбонат кальция. Мунэката, Онодэра (Method of manufacturing a chemical fertilizer from sludge, containing ammonium nitrate, dicalcium phosphate, and calcium carbonate. Munekata Eiji, Onode-

га Toshinori) [Asahi Chemical Industry Co., Ltd]. Пат. США 2781254, 12.02.57

Для предупреждения происходящих при нагревании р-ций: $2NH_4NO_3 + CaCO_3 = Ca(NO_3)_2 + 2NH_3 + CO_2 + H_2O$ и $2CaHPO_4 + CaCO_3 = Ca_3(PO_4)_2 + CO_2 + H_2O$, пульпу, содержащую NH_4NO_3, $CaHPO_4$, $CaCO_3$, 15—45% H_2O и др. сушат распылением в потоке воздуха, нагретого до 160—180° и содержащего CO_2 в кол-ве, менее теоретически необходимого для достижения равновесия, но достаточного для предупреждения указанных р-ций, напр., 5%, причем сушка должна быть закончена быстро — до начала этих р-ций.

Г. Рабинович

65015 П. **Способ нейтрализации составов, содержащих азотную кислоту — нитрат кальция, а также фосфат-ионы.** Кальмейер (Process for reducing the acidity of nitric acid-calcium nitrate composition containing phosphate ions. Calmeyer Reidar R.), [Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstofaktieselskab]. Канадск. пат. 510765, 8.03.55

К части р-ра (I) с pH < 1,5 (или плава), содержащего $HNO_3 + Ca(NO_3)_2$, а также фосфат-ионы и F < 0,3%, непрерывно добавляют тонкоизмельченный $CaCO_3$ до pH 1,5, а затем гидроокись Ca, щел. металла или NH_4 или NH_4-карбонат до pH 2,5—4; после этого добавляют одновременно остальной р-р I и тонкоизмельченный $CaCO_3$ в кол-ве, не менее эквивалентного кол-ву к-ты в добавляемом р-ре, до достижения pH 3—4. Далее смесь поступает во 2-й смеситель, куда подают NH_3 до pH ~ 6, а затем отфильтровывают полученный осадок.

Г. Рабинович

65016 П. **Получение удобрений, содержащих органический азот.** Куриниси Кийоси, Ямакоси Тадао, Иноуэ Тацуо, Кубо Ясуси, Амацу Хидео, Исихара Тосио [Ниссон кагаку когйо кабусики кайся]. Японск. пат. 5265, 29.07.55 [Chem. Abstrs, 1957, 51, № 20, 15860 (англ.)]

Суперфосфат (100 *г*) тщательно смешивают с мочевиной (32,8 *г*), NH_4Cl (16,4 *г*), NH_3 (18,0 *г*) и водой (32,8 *г*), нагревают смесь до 40—50°, выдерживают при 20—25° и получают синтетич. удобрение, содержащее часть N в органич. форме.

Г. Рабинович

См. также: Определение усвояемости фосфорной к-ты в известковых почвах 64116. Определение Ca и Mg в почвах 64186

ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ И СОРБЕНТОВ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

65017. **Исследование методов производства активированных углей. Сообщение I, II, III.** Ли Сын Ги, Син Хен Сек, Чосон минчучуи инмин конхвагук. гвахаквон хакпо, 1955, № 11, 3—20 (кор.)

Изучены методы получения различных видов древесного активированного угля (АУ). Лучшие результаты получены при активировании угля перегретым водяным паром. Древесный уголь, применяемый в произ-ве АУ, получают из сосны. Приведены методы определения степени активности АУ.

По резюме авторов

65018 П. **Приготовление твердых фосфорнокислых катализаторов.** Мавити (Manufacture of solid phosphoric acid catalysts. Mavity Julian M.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2738336, 13.03.56

Высокоактивный твердый катализатор, в частности для полимеризации олефинов и других р-ций, приготовляют смешением 16—79 (22—55) вес.% H_3PO_4, $H_4P_2O_7$ или полифосфорной к-ты с 21—84 (45—75)% алкилортосиликата, имеющего 1—5 атомов C в каждой алкилгруппе, причем при 10—370° происходит р-ция с выделением соответствующего спирта. Продукт р-ции сушат, а затем нагревают 0,25—10 час. при 93—538°. Пример. 107 *г* 87,5%-ной H_3PO_4 смешали с 116,5 *г* $(C_2H_5O)_4Si$, при этом т-ра повысилась до 60°. Полученный гель после 1-часового стояния высушили, нагревая лампой, и получили белый порошок, который увлажнили 35 *мл* воды, нагрели вторично до получения порошка весом ~ 134,1 *г*. Из этой массы были спрессованы таблетки 5 × 5 *мм*, которые сушили сначала 1 час при 200°, а затем еще 1 час при 360 или 460° и получили соответственно таблетки с насыпным весом 0 713 и 0,707 *г/мл* и с сопротивлением на раздавливание 3,6 и 5 *кг*.

Е. Бруцкус

65019 П. **Приготовление катализаторов из окиси ванадия или хрома на пористых носителях.** Дрейк, Смит (Preparation of catalysts of vanadium oxide or chromium oxide on porous carriers. Drake Leonard C., Smith Robert L.) [Socony Mobil Oil Co.]. Пат. США 2734874, 14.02.56

Размельченный (4—40 меш) пористый материал (активированные Al_2O_3, силикагель, боксит, алюмогель, кизельгур, каолин, китайская глина, пемза, MgO, ThO_2, ZrO_2, активированный уголь, диатомит и др.) пропитывают при т-ре от комнатной до 540° р-ром ацетилацетоната (I) V или Cr в органич. р-рителе (бзл., толуол, ксилол, спирты, альдегиды, кетоны, сложные эфиры, к-ты) или насыщают парами I V или Cr. Затем его высушивают и прокаливают в токе воздуха при 200—700°. Кол-во активного V_2O_5 или Cr_2O_3, осевшего при этом в порах, составляет 0,1—10% (2—10%) от веса носителя. Примеры. I. Силикагель пропитывали при т-ре ~ 540° в течение 15 мин. 3%-ным р-ром I V в C_6H_6, высушивали при т-ре ~ 230° и прокаливали в воздухе при т-ре ~ 540°. Вес нанесенного V_2O_5 составлял 3%. II. Через слой таблеток алюмогеля (4—8 меш) пропускали при т-ре ~ 500° пары I Cr при весовом соотношении 5 : 1. Затем таблетки прокаливали на воздухе при т-ре ~ 540°. Вес нанесенного Cr_2O_3 составлял 2,9%. III. Алюмогель пропитывали при комнатной т-ре 26,6% р-ром I Cr в C_6H_6 и прокаливали при т-ре ~ 540° (3,7% Cr_2O_3). При каталитич. превращении *н*-гептана в толуол при т-ре ~ 500° на этом катализаторе получен выход 24%. Возможно наносить также несколько окислов металлов, их сульфидов и других соединений металлов (Be, Ni, Zn, Al, Mg, Co, Fe, Mn, Cu, Cd, редкие земли). Полученные катализаторы пригодны для р-ций в паровой фазе (при 370—620° и давлении до 7 *ата*), разрыва связи C—C, изомеризации, циклизации, дегидрирования, гидрирования, десульфирования.

В. Храмченков

65020 П. **Усовершенствованный катализатор для получения водорода и углекислого газа** (Perfectionnements concernant des catalyseurs pour la production d'hydrogène et de gaz carbonique) [American Cyanamid Co.]. Франц. пат. 1124956, 22.10.56

Смешивают Fe_2O_3 с р-ром $(NH_4)_2Cr_2O_7$ или $(NH_4)_2CrO_4$, добавляют для повышения вязкости 0,1—10% графита, талька и др., сушат, измельчают и прокаливают. Катализатор применяется для конверсии CO и H_2O в CO_2 и H_2 при 420—430°; выход 80—90%. Он достаточно стоек к примесям газа: керосина, H_2S, C_2H_2 и конденсированной H_2O. Пример. Прибавляют 22,6 *кг* Fe_2O_3 к 1,77 *кг* $(NH_4)_2Cr_2O_7$ в виде 18% р-ра, после 15-минутного перемешивания добавляют 4,53 *кг* Fe_2O_3 и 2,26 *кг* графита. Массу измельчают до размера зерен 7,2 *мм*, сушат 2 часа при 140° и прокаливают несколько часов при 600°. Катализатор содержит Cr_2O_3 3,8 вес.%.

Ю. Михайленко

65021 П. **Способ регенерации катализатора, содержащего соли одновалентной меди, отработанного**

при получении акрилонитрила (Procédé de régénération du catalyseur aux sels cuivreux utilise lors de la préparation du nitrile acrylique) [Ciba (Soc. An.)]. Франц. пат. 1114887, 17.04.56

Часть катализатора (10%), отработанного при синтезе $CH=CH \cdot CN$ из C_2H_2 и HCN, выводят из системы 2—3 раза в сутки, разбавляют водой, к которой добавлен источник Cl-ионов (предпочтительно хлорид щел. металла или NH_4), охлаждают р-р до обычной т-ры, причем соли Cu остаются в р-ре, а продукты полимеризации выделяются; их отфильтровывают с помощью в-ва с активной поверхностью, предпочтительно активированного угля; из очищ. р-ра действием HCN (газ) или цианида щел. металла осаждают Cu в виде цианида, который отфильтровывают, промывают и в виде пасты возвращают в цикл, где он растворяется в катализаторе. Пример. 60 *л* свежего катализатора приготовлено из (в %): воды 35,2, CuCl 40,8, NH_4Cl 22,0, Cu-порошка 0,6 и конц. HCl (к-та) 1,4. Через 5 суток р-р катализатора стал насыщ. продуктами полимеризации (1%), содержание NH_4Cl в нем увеличилось и выход $CH=CH \cdot CN$ понизился. 6 *л* (9,5 *кг*) р-ра было выведено из системы в холодный р-р [2,6 *кг* NH_4Cl в 17 *л* воды и 0,2 *кг* конц. HCl (к-та)], причем выделились продукты полимеризации, далее поступали, как указано выше. Проводя регенерацию 3 раза в сутки, можно поддерживать такую конц-ию полимеров (0,7—1%) в катализаторе, при которой продукты полимеризации в аппаратуре синтеза не выделяются; время от времени нужно будет добавлять к катализатору HCl (к-та) и NH_4Cl. Регенерацию можно проводить непрерывно. Приведена схема.

Г. Рабинович

65022 П. Способ получения золей в среде из органического в-ва и воды. Ди-Майо (Methods of making organo-aquasols. Die Maio Vincent) [Monsanto Chemical Co.]. Канад. пат. 517193, 4.10.55

Сравнительно устойчивые водо-органич. золи, обладающие щел. р-цией и содержащие SiO_2, получают смешением водн. щел. р-ра, содержащего 0,025—0,15 молей щел. соединения в 1 *л* р-ра, и водо-органич. золя, обладающего кислой р-цией (pH 2—4) и содержащего SiO_2. Щел. р-р применяют в кол-ве, достаточном для получения конечной смеси со щел. р-цией. Пример. Для получения ацетоно-водн. золя, обладающего щел. р-цией и содержащего SiO_2, приготовляют колл. р-р с pH 9—10 смешиванием в соответствующих кол-вах разб. щел. р-ра и ацетоно-водн. золя, содержащего SiO_2 и обладающего кислой р-цией.

В. Уфимцев

65023 П. Печь для получения активированного угля. Асано Уитиро [Кококу когё кабусики кайся]. Японск. пат. 69, 17.01.55

Печь состоит из расположенных в несколько рядов блоков, изготовленных из кремнистого материала с поперечными овальными отверстиями, между блоками образуются пустые пространства, имеющие цилиндрич. форму. Блоки расположены в виде ряда идущих параллельно друг другу секций. Между этими секциями имеются щели, по которым проходит горячий воздух. Эти щели имеют перегородки, препятствующие движению горячего воздуха в горизонтальном направлении и которые вынуждают его подниматься вверх и обогревать стенки печи, сложенные из блоков. В нижней части печи находятся опорные металлич. плиты, на которые опираются блоки. Между опорными плитами имеются щели, совпадающие с отверстиями в блоках. Открытие или закрытие этих щелей осуществляется при помощи регулирующих пластин, ниже которых расположены точно такие же пластины, а под ними приемники для активированного угля. Отверстия верхних и нижних блоков плотно закрыты насадкой из теплоизоляционного материала. Вся эта система расположена внутри печи, выложенной внутри огнеупорным кирпичом. Печь обогревается при помощи электричества. Уголь, подлежащий активизации, засыпается в отверстия блоков и по окончании процесса активизации поступает в приемники.

М. Гусев

65024 П. Фильтрование цеолитового геля. Маэкава Есио, Мацуо Такадзи, Кунифу Ёсинобу [Асахи гарасу кабусики кайся]. Японск. пат. 5070, 23.07.55

Цеолитовый гель, приготовленный из алюмината Na и растворимого стекла, фильтруют через металлич. сетку размером 16—40 меш или через сетку щелочестойкого материала того же размера и отделяют воду. Пример. Алюминат Na и растворимое стекло смешивают и получают 1500 *кг* цеолитового геля; последний пропускают сквозь металлич. сетку (напр., из нержавеющей стали) размером 20 меш, натянутую на резервуар с гелем, и отделяют воду. Через 10 час. вся вода отделится от геля и останется ~ 500 *кг* сухого геля в виде одного сплошного куска, который дробят, промывают водой, гранулируют и получают цеолит.

В. Зломанов

См. также: Об азотированных катализаторах синтеза углеводородов из окиси углерода и водорода 65594. Получение Ni-Mo катализатора 65614. Новый катализатор для активации сиккативов в красках 66131

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Редактор *М. М. Мельникова*

65025. Миниатюрный источник электроэнергии. Ангелович (A miniature power supply. Angelovich Stephen J.), Manhattan Coll. Engr., 1957, 15, № 1, 18—19, 33 (англ.)

Описана конструкция и приведены характеристики миниатюрных гальванич. элементов системы Zn—HgO. Указаны область применения и перспективы дальнейшего усовершенствования этих элементов.

В. Левинсон

65026. Водородно-кислородный топливный элемент Бейкона. Пейтон (The Bacon hydrogen-oxygen fuel cell. Paton A. P.), Co — operat. Electr. Res., 1958, № 4, 30—31 (англ.)

Описан водородно-кислородный элемент (Э), работающий при т-ре 200° и давл. 42 *кг/см²*. Э представляет собой стальной сосуд с двумя пористыми погружеными в р-р KOH Ni-электродами, через которые циркулируют газы: кислород и водород. Э при напряжении 0,7 *в* и плотности тока 140 *ма/см²* работал в течение 1545 час., из которых 504 часа под нагрузкой. Автор предполагает, что Э можно будет применять на транспорте и для утилизации энергии ветра и атомной энергии.

А. Пшеничников

65027. О вольтамперных характеристиках и зарядных режимах свинцово- и железоникелевых аккумуляторных батарей. Селицкая С. Ф., Леонтьева Л. А., Вестн. электропром-сти, 1957, № 6, 70—72

Установленный систематич. недозаряд современных Pb-аккумуляторов (А) не вызывает сульфатации пластин и поэтому не вреден, а систематич. перезаряд сокращает срок их службы. У Fe-Ni-батарей отдаваемая мощность снижается в зависимости от степени их разряженности. У А мощность при разряде еще в большей мере снижается в зависимости от разряженности, если только разряженному А не дан хотя бы

кратковременный заряд. Приведены рекомендации для режима работы автомобильных А. М. Мельникова

65028. **Восстановление емкости панцырных пластин свинцовых аккумуляторов. Рожанский З. Е.,** Вестн. электропром-сти, 1957, № 8, 50—52

Описан метод восстановления емкости пластин путем переполюсовки. М. Мельникова

65029. **Приготовление тетрафторида урана методом ионного обмена и электролиза. Хиггинс, Робертс, Ханчер, Маринский** (Preparing uranium tetrafluoride by ion exchange and electrolysis. Higgins I. R., Roberts J. T., Hancher C. W., Marinsky J. A.), Industr. and Engng Chem., 1958, **50**, № 3, Part I, 285—292 (англ.)

U в виде р-ра сульфата, хлорида или нитрата, полученного после выщелачивания руды, проходит стадию ионного обмена, где задерживается уранил. Анионообменные смолы промываются конц. HCl и хлорид уранила с избытком к-ты отмывается водой. Полученный р-р поступает в катодное отделение электролизера с движущимся Hg-катодом. Анодное пространство отделено катионообменной мембраной для защиты анода от действия Cl_2 и F_2 и предотвращения снижения ВТk образующимся на аноде O_2. Анолитом служит разб. H_2SO_4. Электровосстановление происходит в присутствии HF при т-ре 90—100°. Получающийся на катоде продукт в виде $UF_4 \cdot {}^3/_4H_2O$ выпадает в осадок, в то время как большинство примесей остается в р-ре. Осадок отделяется от маточного р-ра (декантацией, фильтрованием или центрифугированием) и обезвоживается при нагревании до 400° в инертной атмосфере. З. Соловьева

65030. **Институт отделки металлов. Ежегодная конференция в Брайтоне 1957 г.—** (The Institute of metal finishing. 1957 annual conference in Brighton.—), Metal Finish. J., 1957, **3**, № 30, 247—256, 262 (англ.)

65031. **О значении очистки и подготовки поверхности при облагораживании металлов. Маху** (Über die Bedeutung der Oberflächenreinigung und Vorbehandlung für die Metallveredelung. Machu Willibald), Metall — Reinig. + Vorbehandl., 1958, **7**, № 1, 3—5 (нем.)

Указывается на важность очистки металлич. поверхности от грязи, жиров и окислов перед нанесением гальванич., хим. и лакокрасочных покрытий и перечислены основные неполадки, вызванные несоблюдением правильности технологии подготовительных операций перед нанесением покрытия. Я. Матлис

65032. **Новые данные по удалению окалины с прокатного листового материала газопламенной обработкой. Виганд, Нит, Нёйхаус** (Neuere Erkenntnisse beim Entzundern von Walzblechen durch Flammstrahlen. Wiegand H., Nieth F., Neuhaus W.), Metalloberfläche, 1957, **11**, № 4, 114—119 (нем.)

65033. **Удаление окалины с листового материала газопламенной обработкой. Нёйхаус, Зиппель** (Die Entzunderung von Grobblechen durch Flammstrahlen. Neuhaus Werner, Sippell K. W.), Metalloberfläche, 1957, **11**, № 4, 120—127 (нем.)

65034. **Полировка деталей полировальными кругами. Берт** (Metal polishing with set-up wheels. Burt R. S.), Metal Finish., 1957, **55**, № 2, 52—55 (англ.)

65035. **Полировка стальными шариками. Дреэр** (Kugelpolieren. Dreher M.), Metallwaren — Ind. und Galvanotechn., 1956, **47**, № 9. 404—408 (нем.)

65036. **Электронномикроскопическое исследование металлических поверхностей, полированных на круге или стальными шариками. Дреэр** (Elektronenmikroskopische Untersuchung von geschwabbelten und von kugelpolierten Metalloberflächen. Dreher M.), Metallwaren — Ind. und Galvanotechn., 1957, **48**, № 7, 284—288 (нем.)

В результате электронномикроскопич. исследования поверхности накладного Au и гальванич. Au-осадков после полировки на круге (ПК) и полировки шариками (ПШ) выявлены различия в микроструктуре поверхностей, свидетельствующие о том, что при ПШ микрорельеф поверхности отличается более высокой чистотой и гладкостью, чем при ПК. Л. Уваров

65037. **Электролитическая очистка и травление проволоки. Бек** (Cleaning and descaling wire electrolytically. Beck R.), Wire and Wire Prod., 1957, **32**, № 4, 413—414 (англ.)

65038. **Проблемы отделки. Срок службы щелочных ванн для очистки. Молер** (Finishing pointers. Life of alkaline cleaning baths. Mohler J. B.), Metal Finish., 1957, **55**, № 7, 57, 67 (англ.)

Рассмотрены различные методы определения срока службы щел. ванн для очистки. Наиболее эффективным способом определения срока службы ванн является периодич. определение длительности очистки пробных деталей в реальных условиях обработки и сравнение ее с допустимой. М. Мельникова

65039. **Современные установки для обезжиривания металлов. Енекке** (Neuzeitliche Metallentfettung. Jänecke Dieter), Metall — Reinig + Vorbehandl., 1958, **7**, № 4, 53—60, Vakuum — Technik, 1958, **7**, № 2—3, 52—55 (нем.)

Обзорная статья. М. Мельникова

65040. **Контурное травление. Шепперд** (Contour etching. Shepperd A. W.), Machinery (Engl.), 1957, **90**, № 2305, 153—159. Instn Prod. Engrs J., 1957, **36**, № 4, 253—261. Discuss., 262—272 (англ.)

65041. **Электролитическое декапирование металлов.** (Le recuperacion electrolitica de metales con acidos de decapaje.—), Rev. industr., 1958, **13**, № 329, 110—111 (исп.)

65042. **Заметки по отделке металлов. Струйная промывка деталей. Молер** (Finishing pointers. Centralised spray rinsing. Mohler J. B.), Metal Finish., 1957, **55**, № 8, 68 (англ.)

65043. **Электролитическая обработка поверхности алюминия и его сплавов. Флюзен** (Les traitements de surface de l'aluminium et de ses alliages par voie électrolytique. Flusin F.), Bull. Soc. franç. électriciens, 1957, **7**, № 81, 553—560 (франц.)

Рассмотрены процессы анодирования, окрашивания, электрополировки и декапирования Au и сплавов Al-Cu, Al-Mg, Al-Si. М. Мельникова

65044. **Анодирование и окраска изделий из алюминия. Наяк** (Anodising and colouring of finished aluminium products. Nayak N.), East. Metals Rev., 1958, **11**, № 5, 292—294 (англ.)

65045. **Износостойкость различных блестящих серебряных покрытий столовых приборов при их практическом использовании. Хейльман** (Über die Abnützungsbeständigkeit verschiedener Glanzsilberniederschläge auf Besteck beim praktischen Gebrauch. Heilmann G.), Metall, 1957, **11**, № 6, 517—518 (нем.)

Установлено, что для практич. использования серебряных столовых приборов твердость Ag-покрытия не имеет никакого значения и что на основании измерений твердости нельзя судить об износостойкости покрытий. Л. Уваров

65046. **Обзор современного состояния электролиза цинка. Пахомова Г. Н.,** Цветн. металлы, 1958, № 4, 16—28

Обзор. Библ. 15 назв. М. Мельникова

65047. **Блестящее никелирование. 3. Контроль электролита. Фишлок** (Bright nickel plating. 3. Solution

19*

control. Fishlock D. J.), Prod. Finish., 1958, **11**, № 3, 87—101 (англ.)

Обзорная статья. Описаны методы очистки и контроля состава электролита, pH, примесей, качества и толщины осадков, технологич. режима. Библ. 21 назв. Сообщение 2 см. РЖХим, 1958, 61588.

М. Мельникова

65048. Блестящее никелирование и хромирование деталей из легких сплавов.— (Procedimenti di nichelatura e cromatura brillante delle leghe leggere.—), Alluminio, 1958, **27**, № 2, 93—98 (итал.)

Описаны методы предварительной подготовки изделий из Al и его сплавов с Mg и Si (травление и контактное цинкование), нанесение покрытий из Cu, Ni, Cr и контроля свойств покрытий: внутренних напряжений, сцепляемости, коррозионной стойкости.

М. Мельникова

65049. Никелирование и снятие никелевых покрытий. Ченчарелли (Nichelatura e denichelatura. Cenciarelli Angelo), Elettrificazione, 1958, № 4, 139—140 (итал.)

65050. Промышленное применение химического никелирования. Байёль (L'industrialisation du nickelage chimique. Bailleul R.), Corros. et anticorros., 1958, **6**, № 2, 48—50 (франц.)

Описаны режим процесса хим. никелирования и свойства получаемых покрытий.

Я. Матлис

65051. Электроосаждение марганца с повышенным выходом по току. Яницкий И. В., Стульпинас Б. Б., Ж. прикл. химии, 1958, **31**, № 2, 255—260

Оптимальный состав электролита (в *г/л*): $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ 200—250, $(NH_4)_2SO_4$ 125—150, H_2SeO_3 0,1—0,2; $D_к$ = 4—5 *а/дм²*, ВТ = 90—94%, pH 7,5—8,5, т-ра 18—24°. Увеличение конц-ии H_2SeO_3 в р-ре повышает ВТ Mn, который проходит через максимум при 0,2—0,4 *г/л* H_2SeO_3 и $D_к$ = 2—4,5 *а/дм²* и затем уменьшается. Осадок Mn содержит 0,25—0,45% Se. Содержание Se в Mn увеличивается с конц-ией H_2SeO_3 и уменьшается с повышением $D_к$.

М. Мельникова

65052. Заметки об электролитическом производстве марганца. Калоч (Příspěvek k výrobě elektrolytického manganu. Kaloč Jan), Hutnické listy, 1958, **13**, № 2, 193—198 (чешск.; рез. русск., нем., англ., франц.)

В процессе переработки бедных марганцевых руд в ряде случаев во время электролиза на катоде появлялась черная пленка и прекращалось осаждение металлич. Mn. Появление пленки сопровождалось интенсивным выделением водорода и увеличением pH электролита. Пленка хорошо растворима в разб. H_2SO_4. Причиной данного явления является присутствие в электролите 1—1,5 *мг/л* Be. При помощи рентгенографии установлено, что в присутствии Be осаждается слой β-Mn, содержащий BeO и Be, вместо α-Mn. Разработан метод осаждения Be р-ром NH_4OH.

Из резюме автора

65053. Технология хромирования. Куаттроне (La tecnica della cromatura. Quattrone C.), Galvanotecnica, 1958, **9**, № 4, 100—106 (итал.)

Описаны процесс хромирования из р-ра CrO_3 + + H_2SO_4, применяемые аноды (Pb + 7 — 10% Sn и Pb + 5% Sn и 1—2% Ag) и влияние т-ры.

М. Мельникова

65054. Хромирование орудийных стволов. Хаммонд (Chromium plating of gun barrels. Hammond R. A. F.), Metal Finish. J., 1957, **3**, № 29, 203—207 (англ.)

Описан промышленный процесс износоустойчивого хромирования орудийных стволов крупного калибра. Рассматриваются отдельные стадии процесса, составы электролитов для предварительной полировки канала ствола и последующего нанесения покрытия, режимы полировки и хромирования.

Л. Уваров

65055. Повышение стойкости режущего инструмента хромированием. Беннингхофф (Über die Standzeitverbesserung von Schneidwerkzeugen durch Hartverchromung. Benninghoff Hanns), Metallwaren-Ind. und Galvanotechnik, 1956, **47**, № 4, 161—165 (нем.)

65056. Толстые гальванические покрытия. Браун (Depositi galvanici a spessore. Braun Bruno), Galvanotecnica, 1956, **7**, № 10, 262—265; № 11, 288—292; № 12, 311—313 (итал.)

I. Описано применение меднения при изготовлении гравюр.

II. Приведены общие принципы проектирования промышленных установок для твердого хромирования, рассмотрена планировка цеха покрытий, дана характеристика ванн.

III. Описано восстановление цилиндров печатных машин для изготовления почтовых марок, матриц для граммофонных пластинок и т. д. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 61606.

Я. Лапин

65057. О металлах, редко употребляемых в гальванотехнике. Хубер (In der Galvanotechnik wenig gebräuchliche Metalle. Huber Willy), Techn. Rundschau, 1958, **50**, № 8, 35, 37, 39 (нем.)

Обзорная статья. Приведены некоторые рецепты электролитов и режимы осаждения Ti, Zr, Hf, Cr, Mo, W, In, Te, Gd и их сплавов.

М. Мельникова

65058. Влияние некоторых коллоидов на процесс электролитического осаждения железо-марганцевого сплава. Агладзе Р. И., Гдзелишвили М. Я., Тр. Ин-та металла и горн. дела. АН ГрузССР, 1957, **8**, 163—177 (груз.; рез. русск.)

Изучение влияния желатины, агар-агара, декстрина, крахмала, жидкого стекла и древесного клея на осаждения Fe, Mn и Fe-Mn-сплава из сернокислого электролита. Fe и Fe-Mn, осажденные из электролитов, содержащих желатину, агар-агар, декстрин и крахмал, характеризуются слоистой структурой. С увеличением конц-ии добавок $ВТ_к$ Fe-Mn-сплава уменьшается. Введение добавок улучшает внешний вид осадков. Наилучшие осадки Fe-Mn-сплава получаются при содержании в электролите 0,01—0,03 *г/л* желатины, 0,01 *г/л* древесного клея и 0,05 *г/л* агар-агара.

Из резюме автора

65059. Коррозионная стойкость электроосажденных сплавов олова. Лоуэнхейм (The corrosion resistance of tin alloy electrodeposits. Lowenheim Frederick A.), Techn. Proc. 44th Annual Convention Amer. Electroplaters' Soc. Newark, Amer. Electroplaters' Soc., 1957, 42—46. Discuss., 157—170 (англ.)

Обзор. Рассматривается коррозионная стойкость сплавов Sn-Zn; Sn-Cd, Sn-Pb, Sn-Ni, Sn-Cu. Библ. 35 назв.

М. Мельникова

65060. Понятие pH и измерение pH в безводных растворах. III. Электрометрические измерения. (Применение водородного и хингидронного электродов в органических средах). IV. Применение стеклянного электрода в органических средах. Крузе (pH-Begriff und pH-Messung in wasserfreien Lösungen. III. Electrometrische Messung. IV. Glasselectrode in organischen Medien. V 332—17; V 332—18; Kruse Kurt), Arch. techn. Messen, 1956, № 248, 203—204; № 249, 217—220 (нем.)

Обзор. Библ. 148 назв. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 61177.

М. Мельникова

65061. Нанесение гальванических покрытий при помощи реверсивного тока. Юй Чжун-ши, Хуасюэ шицзе, 1957, **12**, № 5, 216, 217—219 (кит.)

65062. **Автоматическое регулирование напряжения при электролизе. Крюгерс** (Automatische spanningsregeling bij elektrolyse. Krugers J.), Bedrijf en techn., 1957, 12, № 285, Electronica, 141—145, 147 (гол.)

Описано применение потенциостата при регулировании напряжения на гальванич. ванне.

К. Герцфельд

65063. **Диаграмма для быстрого определения потребной мощности и времени нагревания гальванических ванн при электрическом обогреве. Шпен, Рупп** (Ein Diagramm zur raschen Ermittlung von Leistungsbedarf und Aufheizzeit bei der elektrischen Beheizung galvanischer Bäder. Spähn H., Rupp N.), Metalloberfläche, 1957, 11, № 1, 21—22 (нем.)

Приведена диаграмма зависимости между величинами емкости ванны, времени нагрева, разности т-р и мощности электроподогревателя, позволяющая по трем известным определить искомое. Для внесения поправки, учитывающей свойства электролитов, приводится корректирующая кривая.

В. Кащеев

65064. **Нанесение гальванических покрытий на винты и другие мелкие детали. Часть 3. Петерс** (Das Galvanisieren von Schrauben und anderen Kleinteilen. 3. Teil. Peters Werner), Draht, 1957, 8, № 3, 82—88 (нем.)

Обсуждается способ расчета толщины слоя гальванич. покрытия, наносимого на винты и мелкие массовые детали. Оценку поверхности винтов, подвергаемых гальванич. обработке, предлагается производить не за «штуки», а на основе веса 1000 шт. винтов: при этом величина поверхности 1 *кг* винтов с полной резьбой одного диаметра практически не зависит от длины винтов. Для быстрого и точного расчета толщины покрытия рекомендуется табулирование значений величины поверхности на 1 *кг* для винтов различной формы и размеров. Часть 2 см. РЖХим, 1958, 50696.

Л. Уваров

65065. **Электролитический нагрев. IV. Основные характеристики процесса нагрева распылением (1). Сато, Мии. V. Нагрев погружением вращающегося изделия. Мии, Сато, Фунахаси** (Mii Hisao, Sato Toshikazu, Funahashi Shohachi), Нагоя котё гидзюцу сикэнсё хококу, Repts Govt Industr. Res. Inst., Nagoya, 1957, 6, № 4, 179—185, A-21—A-22; № 7, 338—343, A-39—A-40 (японск.; рез. англ.)

IV. Процесс нагрева (Н) распылением состоит в том, что струя электролитич. р-ра направляется из анода, имеющего форму сопла, к обрабатываемому предмету, являющемуся катодом; в точке соприкосновения с катодом струя теряет электрич. заряд и нагревает катод. Исследовано влияние различных факторов на результат Н указанным способом пластины из углеродистой стали, нагреваемой при помощи 10%-ного р-ра $Na_2CO_3 + K_2CO_3$. Установлено, что для данного процесса существует оптимальная скорость распыления струи. Скорость Н предмета растет с ростом напряжения источника тока и с увеличением диаметра отверстия сопла, уменьшается пропорционально длине струи.

V. Н погружением вращающегося изделия имеет преимущества перед Н распылением и обычным Н погружением. Способ состоит в том, что обрабатываемое изделие, являющееся катодом и погруженное на глубину до 1,5 *мм* в электролит, начинают вращать; при этом на влажной поверхности изделия возникает дуговой разряд, нагревающий изделие. Скорость Н больше, чем в случае Н распылением. В противоположность случаю Н распылением расстояние между полосами почти не влияет на скорость Н; короткое замыкание исключено. Скорость вращения изделия влияет на скорость Н. Толщина изделия оказывает бо́льшое влияние на Н, чем его диаметр. По сравнению с Н распылением требуется ток большей силы, но более низкого напряжения. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 61611.

По резюме авторов

65066. **Исследование поведения глинозема в электролите алюминиевой ванны. Марин К. Г., Беляев А. И.**, Сб. научн. тр. Моск. ин-т цветн. мет. и золота, 1957, № 27, 178—192

Изучалось влияние фазового состава, минерализаторов и т-ры электролита на скорость растворения (СР) в нем глинозема. Установлено, что наименьшей СР обладает глинозем, содержащий 25—35% α-Al_2O_3 с крупностью зерен 0,063—0,106 *мм*. Добавки CaF_2 и MgF_2 снижают СР, а повышение т-ры электролита с 1010° до 1080° повышает СР в 7 раз. Кристаллооптич. и рентгеноструктурным анализами найдено, что при прокаливании глинозема γ-Al_2O_3 образуется в интервале т-р 600—800°, а α-Al_2O_3 появляется выше 900°. Добавки AlF_3 снижают т-ру образования α-Al_2O_3 до 700°.

Б. Лепинских

65067. **Титановое покрытие. Сообщение 1. Нанесение титанового покрытия из пирозолей. Огава, Хисамацу, Кавамура. Сообщение 2. Нанесение титанового покрытия из расплава солей. Огава, Хисамацу, Кавамура, Тацума** (Ogawa Yoshiki, Hisamatsu Yoshihiro, Kawamura Kazutaka, Tatsuma Junji), Нихон киндзоку гаккайси, Nippon kinzoku gakkaisi, J. Japan Inst. Metals, 1957, 21, № 10, 597—599; 599—602 (японск.; рез. англ.)

1. Пластинка из мягкой стали покрывается титаном при погружении в расплав NaCl, KCl или NaCl-KCl совместно с порошком Ti или Ti-пластинкой. Толщина Ti-покрытия (до 100 μ) зависит в основном от т-ры и времени погружения, а не от состава ванны. Пирозоль Ti образуется в ходе процесса. Микротвердость Ti по Виккерсу равняется 400—600. Коррозионная стойкость покрытий высокая.

2. Электролит — смесь NaCl-KCl $\sim$ 16 вес.% K_2TiF_6, т-ра 900°, D_k = 350—650 *а/дм²*. Электролизер — графитовый тигель, электролиз ведется в атмосфере аргона. Хорошие результаты получаются при реверсировании тока. Твердость Ti-покрытий несколько ниже, чем в случае осаждения из пирозолей, коррозионная стойкость одинакова.

Из резюме авторов

65068 Д. **Изучение выделения водорода при получении хлора и щелочи в электролизере с ртутным катодом. Берун** (Contribution à l'étude du dégagement d'hydrogène dans les cellules à mercure déstinées à la préparation de la soude et du chlore. Behroun Manoutchehr.— Thèse, doct. Univ., Fac. Sci. Univ. Grenoble, 1954, 55 p., ill.) (франц.)

65069 П. **Усовершенствование сухих гальванических батарей. Олдингтон** (Improvements relating to electric dry cells. Aldington John Norman) [Siemens Electric Lamps and Supplies Ltd]. Англ. пат. 744339, 1.02.56

Для предотвращения вытекания электролита из гальванич. элементов в конце их срока службы рекомендуется наносить на Zn-стакан непроницаемую пленку из метилметакрилата (I). Zn-стакан окунают в жидкий I и после стекания излишней жидкости подвергают действию УФ-лучей, благодаря чему происходит полимеризация I. Для создания надежной пленки необходимо трехразовое окунание с последующей полимеризацией облучением.

В. Левинсон

65070 П. **Металлизация бумаги для конденсаторов. Мория Есимаро** [Токио Сибаура дэнки кабусики кайся]. Японск. пат. 3910, 9.06.55

Между бумагой и источником паров металла (выпарной чан) устанавливают промежуточную пластинку (ПП) с таким расчетом, чтобы на края бумаги не происходило осаждения металла. Во избежание осаждения металла на ПП и образования неравномерного осадка металла на бумаге ПП нагревают до определенной т-ры (350—450°), в результате чего металл поступает обратно в чан. М. Гусев

65071 П. Электролитический метод осаждения щелочных металлов на ртутном катоде. Гардинер, Вуд (Electrolytic method of depositing alkali metal at a mercury cathode. Gardiner William C., Wood Joseph L.), [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2787591, 2.04.57

Запатентован процесс электролиза р-ра NaCl с Hg-катодом с регулировкой pH электролита в пределах 1,7—3,0 или pH питающего рассола в пределах 1,7—3,5 при содержании Ca^{2+} 0,8—1,45 *г/л*. При этом до минимума сокращается разряд H^{+}-ионов на Hg-катоде и повышается ВТ. В. Ельцов

65072 П. Электролизер с вертикальным катодом для получения амальгам, в частности амальгам щелочных металлов (Elektrolytisk vertikalcelle til fremstilling av amalgamer, saerlig alkaliamalgamer) [Alfred Wurbs]. Норв. пат. 88651, 28.01.57

Электролизер состоит из одной или нескольких частей с поперечным сечением V- или U-формы, каждая из которых с двумя боковыми стенками имеет вид закрытого желоба; Hg с помощью насоса стекает по поверхности металлич. стенок желоба, наклоненных к горизонтали под углом 45—90°; анодами являются графитовые пластинки, расположенные от Hg на расстоянии нескольких *мм*. М. Голомбик

65073 П. Горизонтальный электролизер для электролиза растворов солей щелочных металлов с ртутным катодом. Такаги Кандзи, Мацуно Микио Токуяма сода кабусики кайся]. Японск. пат. 9318, 21.12.55

Электролизер выполнен из железа и футерован изнутри. На дне электролизера установлены два железных желоба, по которым течет Hg. В желобах установлены конич. подпорки, на которые опирается графитовый анод. Межэлектродное расстояние очень мало, что дает возможность уменьшить сопротивление между электродами и тем самым уменьшить расход электроэнергии при электролизе. М. Гусев

65074 П. Методы и аппараты для электролитического разложения. Керкер (Methods and apparatus for electrolytic decomposition. Kircher Morton S.) [Hooker Electrochemical Co.]. Пат. США 2762765, 11.09.56

Патентуются различные варианты электролизера с Hg-катодом, стекающим по множеству вертикальных трубок (Т), окруженных графитовыми анодами. Т соединяются в нижней части ванны в коллектор, из которого подается Hg, проходящая внутри Т до их верхнего края. Переливаясь через край Т, Hg, стекает по их наружной поверхности, образуя движущуюся пленку жидкого катода. Поднимающийся пузырьками хлора в межэлектродном пространстве (МЭП) рассол через свободный канал возвращается в нижнюю часть ванны и снова попадает в МЭП. Усиленная циркуляция электролита способствует уменьшению газонаполнения в МЭП. Амальгама поступает в разлагатель, после чего насосом возвращается в электролизер. Предусмотрен слив загрязнений из нижней части ванны в разделитель, из которого А, отделенная от загрязнений, через затвор поступает в Hg-насос. Приводится зависимость ВТ и напряжения от т-ры, *D*, скорости протекания рассола и Hg, соотношения анодной и катодной поверхностей. Г. Волков

65075 П. Приготовление анодных пластин для электролиза растворов хлоридов щелочных металлов. Судзуки Сю, Одзаки Хид'о, Эндо Ками [Цуруми сода кабусики кайся]. Японск. пат. 3414, 11.05.56

Графитовые аноды обрабатывают в р-ре солей Co, Pd, Ni, Mn или их смеси, что позволяет снизить напряжение на ванне на 0,1—0,05 *в*. Пример. Графит помещают в железный резервуар и в течение 1 часа выдерживают под вакуумом (20 *мм* рт. ст.). Затем в резервуар заливают насыщ. р-р NaCl, содержащий 0,197 *г/л* $CoCl_2$ до тех пор пока р-р полностью не покроет графит. Затем в резервуаре восстанавливают нормальное давление и графит пропитывается р-ром. Точно таким же путем пропитывают вторую графитовую пластину насыщ. р-ром NaCl, содержащим 0,24 *г/л* $CoCl_2$. Эта обработка позволила снизить напряжение на ванне на 0,23—0,05 *в*. В. Здоманов

65076 П. Аппарат для разложения амальгамы щелочного металла. Исидзаки Доя, Ниикава Масааки [Раса когё кабусики кайся]. Японск. пат. 6663, 20.09.55

На оси, проходящей по центру разлагателя, насажены дисковые катоды с отверстиями. Амальгама, поступающая на дно разлагателя, проходит через отверстия катодов при их вращении и разлагается водой, разложение амальгамы и удаление ртути происходят непрерывно. При вращении катодов образуется короткозамкнутый элемент между H_2O, р-ром NaOH и амальгамой, разложение амальгамы значительно ускоряется. М. Гусев

65077 П. Перекачка амальгам щелочных металлов или ртути при получении хлора и щелочи в электролизере с ртутным катодом. Окада Тацудзо, Йосидзава Сиро, Японск. пат. 972, 25.02.54

Для перекачки амальгамы из электролизера в разлагатель и ртути из разлагателя в электролизер используют вертикальный центробежный и пропеллерный насосы. М. Гусев

65078 П. Процесс осушки и очистки хлора. Редкей (Process for drying and purifying chlorine gas. Redcay Aaron K.) [Culf Oil Corp.]. Пат. США 2785055, 12.03.57

Процесс основан на конденсации влаги и органич. в-в при т-ре порядка —20°, достигаемой при смешении влажного и жидкого хлора за счет испарения последнего при давлении, несколько большем атмосферного. Избыточная влага при этих условиях выпадает в виде льда или хлоргидратов. Органич. примеси частью конденсируются, частью адсорбируются на кристаллах хлоргидрата. Установка состоит из двух аппаратов — емкости, в которой поддерживается постоянный уровень воды, и аппарата с конич. днищем. Влажный хлор поступает в емкость, заполненную водой, и там частично охлаждается. Смешение его с жидким хлором производится в устройстве типа трубы Вентури. Испарение производится в аппарате с конич. днищем. Для создания большей турбулентности потока внутри аппарата помещен цилиндр, образующий кольцевое пространство. Кристаллы льда и хлоргидрата собираются в конич. части аппарата, освобожденный от примесей газ отводится сверху. Удаление кристаллов льда и хлоргидрата производится водой, циркулирующей между аппаратами. В. Ельцов

65079 П. Установка для электролиза. Байковский (Installation d'électrolyse. Baikowski Max) [Produits Industriels Soc. An.]. Швейц. пат. 322974, 31.08.57

Патентуется установка для электролиза, состоящая из ряда ванн, каждая из которых снабжена одним анодом и одним катодом и двумя трубопроводами, предназначенными для отвода газа, образующегося

над анодом и катодом. Установка отличается тем, что по крайней мере часть длины каждого из трубопроводов для отвода газа от каждой ванны изготовлена из изоляционного материала, химически стойкого против воздействия электролита и практически не бьющегося и не деформирующегося от механич. воздействия. Указанные материалы отличаются прозрачностью и имеют т-ру размягчения, превышающую 80°. Хорошие результаты были получены при использовании труб из полимеризованных пластич. материалов на основе метакрилового эфира. Я. Матлис

65080 П. **Электролитическое получение фосфорноватистой кислоты и ее солей** (Préparation électrolytique de l'acide hypophosphoreux et de ses sels) [Omnium de Produits Chimiques pour l'Industrie et l'Agriculture «Opcia»]. Франц. пат. 1130548, 6.02.57

При электролитич. получении фосфорноватистой к-ты и ее солей применяют анод, состоящий из электропроводной основы, напр. металла, металлич. сплава, металлоида (Hg или Fe), в котором диспергированы частицы P в виде зерен или гранул. Анод отделяется от катода пористой диафрагмой; электролитом служит щел. р-р минер. или органич. в-в, которые под действием электрич. тока выделяют ионы H^+ на катоде и OH^- — на аноде. В качестве катода применяют металл, на котором перенапряжение водорода 0,15 *в*, а в качестве основы для анода металл, перенапряжение кислорода на котором $> 0{,}01$ *в*. Я. Матлис

65081 П. **Концентрирование электролита. Цунода Ёсио, Сэко, Санэоми** [Асахи касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 7063, 7064, 3.10.55

Патентуется электролизер с диафрагмой из катионообменной смолы для концентрирования р-ра электролита. Пример. Катионообменная диафрагма толщиной 1,5 *мм* и площадью 50 *см*² изготовляется из продукта р-ции фенолсульфоновой к-ты и формальдегида и покрывается сеткой из хлорвинила, размер ячейки сетки 2 × 2 *мм*. Корпус электролизера выполняется из акриловой смолы. Электролизер делится диафрагмой на анодное и катодное пространства. В катодное пространство снизу под напором (10 *м* вод. ст.) подается электролит — 0,5 н. водн. р-р NaCl со скоростью 2 *л/час*, в анодное пространство р-р NaCl подается со скоростью 10 *л/час*. Сила тока, подаваемого на электроды, равна 125 *а*. В результате электролиза конц-ия NaCl в катодном пространстве увеличивается до 2,49 н. (электролит удаляется со скоростью 1,9 *л/час*); а в анодном пространстве — уменьшается до 0,125 н. (электролит удаляется со скоростью 10,1 *л/час*). Приведены примеры электролиза и чертежи электролизеров. М. Гусев

65082 П. **Метод обработки деталей. Симджиан** (Method of treating an object. Simjian Luther G.) [The Reflectone Corp.]. Пат. США 2787854, 9.04.57

Детали, поверхность которых частично покрыта защитным слоем (пластмасса, резина), помещаются в контейнер с абразивной смесью, содержащей абразивный порошок (карборунд); магнитный порошок (железные опилки) и жидкость. С помощью постоянного или переменного тока в контейнере создается магнитное поле, намагничивающее частички железа, в результате чего происходит их движение и консистенция смеси изменяется. Таким образом, поверхность детали подвергается действию абразива. Интенсивность и направление магнитного поля периодически меняются. После абразивной обработки детали подвергают шлифовке и полировке. М. Мельникова

65083 П. **Печатание на анодированном алюминии и его сплавах. Номура Макото** [Тэйнэн когё кабусики кайся]. Японск. пат. 3863, 25.05.56

В качестве красителя берется какая-либо масляная краска, способная адсорбироваться порами анодной пленки на алюминии или его сплавах. Чернила изготавливаются на основе масляного лака. Пользуясь этими чернилами, на пленку офсетным способом или при помощи обычного полиграфского камня наносится необходимый текст или рисунок, который затем подвергается термич. обработке. После чего путем обработки пленки с текстом или рисунком паром отделяют р-ритель масляной краски. Масляная краска, поглощенная порами окисной пленки, прочно закрепляется в порах, а р-ритель, не поглощенный порами пленки, удаляется. Текст или рисунок, нанесенные патентуемым методом, химически- и износостойки. В. З.

65084 П. **Усовершенствование процессов электролитической и химической обработки. Эпельбуэн** (Perfectionnements aux procédés de traitements électrolytiques ou chimiques. Epelboin Israel) [Centre National de la Recherche Scientifique]. Франц. пат. 1134394, 10.04.57

Для определения наилучших условий электролитич. или хим. обработки металла предлагается производить измерение импеданса, образующегося на обрабатываемой металлич. поверхности. Измерение проводимости конденсатора, образованного обрабатываемой поверхностью и получаемым слоем, производится при частоте 10—100 *кгц*. В случае полировки металлов или полупроводников наилучшим условиям обработки соответствует напряжение, для которого импеданс проходит через максимум. З. Соловьева

65085 П. **Цианистый электролит для скоростного меднения. Череза, Уэрл** (High speed copper cyanide plating. Ceresa Myron, Woehrle Richard E.) [Westinghouse Electric Corp.]. Пат. США 2785117, 12.03.57

Состав электролита (в *г/л*): CuCN 32—60; LiOH ⩾ 4; LiCN(своб) 2—8. pH р-ра добавками LiOH доводится до 12—13. $D_k \leqslant 40$ *а/дм*²; т-ра 60—70°. Часть Li (⩽ 30%) может быть замещена Na или K, конц-ия последних ⩽ 36 *г/л*, т. к. при увеличении конц-ии Na или K уменьшается D_k. Допустимо присутствие $Li_2CO_3 \leqslant 2{,}4$ *г/л*. М. Мельникова

65086 П. **Меднение. Такэда Сю** [Такэда Сю, Хаяси Иоситака]. Японск. пат. 4359, 11.06.56

К кислому электролиту для меднения добавляют в качестве блескообразователя соединения типа R—NH—CS—NH—NH—R′ (тиосемикарбазид и его производные), где R и R′ — H, алкил или арил; соли меди R—NH—CS—NH—NH—R′, комплексные соли тиосемикарбазида с R—NH—CS—NH—NH—R′; альдегидами и кетонами или комплексные соли тиосемикарбазона с R—NH—CS—NH—NH—R′; альдегидами и кетонами или же их смеси. Кроме того, добавляют небольшое кол-во соединений хлора (0,001—0,015 *г/л* Cl^-). В результате получают блестящее покрытие, обладающее высокой механич. прочностью. Пример. Состав электролита (в *г/л*): $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 150, H_2SO_4 30 *см*³, блескообразователь (CH₃—NH—CS—NH—NH₂) — 0,01—0,05, 0,1 н. HCl 2,0 *см*³; $D_k = 2$—4 *а/дм*². Т-ра 5—12°, продолжительность электролиза 15 *мин*. В. Зломанов

65087 П. **Электроосаждение олова. Эккерт** (Electrodeposition of tin. Eckert George F.) [E. I. du Pont de Nemours & Co.]. Пат. США 2736692, 28.02.56

Патентуется кислый электролит для лужения, содержащий (в *г/л*): $SnCl_2$ 37,5—150, фторид щел. металла 37,5—150, $Mn(NO_3)_2$ 0,1—1. Добавка $Mn(NO_3)_2$ предотвращает окисление электролита и образование шлама. М. Мельникова

65088 П. **Установка для автоматического гальванопокрытия. Кацукава Хэйтаро.** Японск. пат. 1465, 20.03.54

Патентуется транспортирующее устройство для

переноса деталей при нанесении гальванич. покрытий в овальном полуавтомате. М. Гусев

65089 П. Электроосаждение металла. Топелян (Electrodeposition. Topelian Paul J.) [Tiarco Corp.]. Пат. США 2784151, 5.03.57

Процесс электроосаждения металла из электролита с плохой рассеивающей способностью для покрытия изделий с многогранной поверхностью отличается тем, что покрываемое изделие — катод — обертывается пористой легко деформируемой электропроводящей тканью, изолируемой от изделия, так что покрываемая поверхность служит опорой для ткани. Способ применяется для хромирования остроконечных предметов, зубцов и т. п. З. Соловьева

65090 П. Применение для электролиза электрического тока определенной формы (Applications à l'électrolyse de courant électrique de forme prédéterminée) [Thomas, née Serena Bacci]. **Франц.** пат. 1131922, 1.03.57

Описан генератор, позволяющий получать различные формы электрич. тока для электролиза: постоянный, синусоидальный и др. З. Соловьева

65091 П. Электролизер для получения металлического титана. Токумото Син'ити. Японск. пат. 6851, 27.09.55

Электролит — расплав LiCl, KCl и $TiCl_4$, т-ра 500—520°; анод — графит; катод — Fe. Электролиз идет в атмосфере водорода. После конца электролиза катод с осадком металлич. Ti и анод поднимают в верхнюю часть электролизера, охлаждают в атмосфере водорода и выводят из электролизера. Нижняя часть электролизера с электролитом закрывается перегородкой (типа заслонки) с помощью поршня. М. Гусев

65092 П. Очистка солевых расплавов электролитов. Рейнс (Purification of fused salt electrolytes. Raynes Bertram C.) [Horizons Titanium Corp.]. Пат. США 2782156, 19.02.57

Патентуется способ очистки солевых расплавов, применяемых для электролитич. получения Ti, Zr, Hf, Th, V, Nb и Ta, путем предварительного электролиза. Сначала в расплав погружают графитовый электрод и пропускают ток пониженной плотности для осаждения наиболее электроположительных примесей. Затем устанавливают новый катод и проводят восстановление основного металла из очищ. электролита в вакууме или нейтр. атмосфере. Приводятся примеры восстановления Ti и Zr из фторидных расплавов. Б. Лепинских

См. также: Получение γ-MnO_2 63996. Электролиз расплавов 63883. Осаждение: Ag 63885; Cu 63886; Sb 63887; Cd 63888; Cr 63889. Кулонометрия 64146. Очистка сточных вод гальванич. цехов 64873. Электровосстановление O_2 63874. Образование H_2O_2 63875. Электроокисление J^- 63876. Механизм электросинтеза Кольбе 63878. Образование перхлоратов 63879. Электролиз NaCl 63880. Анодное р-рение: Cu 63892; Al 63893

КЕРАМИКА. СТЕКЛО. ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА. БЕТОНЫ

Общие вопросы

Редакторы *П. П. Будников, С. И. Горелкина, А. С. Пантелеев*

65093. Явление изоморфизма в перовските — четырехкомпонентной системе $BaTiO_3$ — $SrTiO_3$ — $LaInO_3$ — $LaVO_3$. Падуров, Шустериус (Isomorphiebeziehungen im Perowskit — Vierstoffsystem $BaTiO_3$ — $SrTiO_3$ — $LaInO_3$ — $LaVO_3$. Padurow N. N., Schusterius C.), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1956, 33, № 9, 290—299 (нем.)

Предыд. сообщ. см. РЖХим, 1956, 75650.

65094. Кристаллическая структура силикатов. Белов Н. В., Хим. наука и пром-сть, 1958, 3, № 1, 46—56

Излагаются основы структурной кристаллографии силикатов (С). Кратко описываются различные типы структур С: ортосиликаты, пиросиликаты, метасиликаты, цепочные С, пластинчатые слоистые С, каркасные С. Указываются примеры из природных и искусств. С. А. Говоров

65095. Исследования, относящиеся к области кристаллизации муллита в тройных алюмосиликатных системах. Галахов (Recherches relatives au domaine de cristallisation de la mullite dans les systemes ternaires silico-alumineux. Galakhov F. Ya.), Bull. Soc. franç. céram., 1958, № 38, 11—16 (франц.; рез. англ., нем.)

Излагаются результаты исследований в области твердых р-ров в системе Al_2O_3 — SiO_2. Исследования велись методом закалки. Исследования в глиноземной области 11 тройных алюмосиликатных систем подтвердили гипотезу конгруентного плавления муллита. Во всех этих системах граница области муллита и корунда проходит около найденной в системе Al_2O_3 эвтектич. точки. С. Туманов

65096. Изучение количественного анализа муллита, образующегося при обжиге каолина. Кан Вон До, Хвахак ка хвахак коноп, Ж. химии и хим. пром-сти, 1958, 2, № 1, 19—25 (кор.; рез. русск.)

65097. О стабилизации кубической формы двуокиси циркония. Штоккер, Коллонг, Мозер (Sur la stabilisation de la zircone cubique. Stocker Jochen, Collongues Robert, Moser Monique), Silicates industr., 1958, 23, № 2, 67—71 (франц.)

Известно, что кубич. форма ZrO_2, существующая только при т-рах свыше 1900°, может быть стабилизована образованием твердых р-ров с CaO, MgO или с редкоземельными окислами. В целях ускорения и более совершенного образования твердых р-ров авторы прокаливали совместно осажденные аммиаком из водн. р-ров хлористых солей ($ZrO \cdot Cl_2 \cdot 8H_2O$, $CaCl_2$, $MgCl_2$ и др.) гидроокиси металлов. Их опытами установлено, что многие окислы двухвалентных металлов (MgO, MnO, FeO, NiO, CdO, ZnO) или трехвалентных (Al_2O_3, Cr_2O_3, Mn_2O_3, Fe_2O_3, V_2O_5) способны, по меньшей мере, частично стабилизировать кубич. ZrO_2. Все полученные таким образом кубич. твердые р-ры ZrO_2-MO или ZrO_2-M_2O_3 при низких т-рах являются метастабильными и влияющими на стабилизацию кубич. формы ZrO_2 по двум основным факторам: 1) по размерам катиона стабилизирующего металла и 2) по электросродству этого катиона по отношению O_2. Авторы в последующих исследованиях надеются уточнить природу отдельных твердых р-ров ZrO_2 кубич. формы. С. Туманов

65098. Сопротивление сжатию спеченного глинозема. Вильямс (Stress-endurance of sintered alumina. Williams L. S.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1956, 55, № 5, 287—312 (англ.)

65099. Применение петрографических методов исследования к керамическим материалам. Схаутен (Ertsmicroscopisch onderzoek toegepast op keramische materialen. Schouten C.), Chem. weekbl., 1958, 54, № 10, 125—132. Discuss., 132 (гол.)

Обзор. К. Герцфельд

65100. Измерение величин частиц фарфоровых материалов, лежащих за пределами ситового анализа. Лестер (Subsieve particle size measurements on porcelain materials. Lester R. H.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1958, 37, № 3, 129—134 (англ.)

Распределение частиц в сырьевых материалах влияет на свойства материалов и на свойства конечной продукции. Самым тонким в США является стандартное сито в 325 *мм*, пропускающее частицы в 44 μ. Измерения более тонких частиц производится методами элютриации, микроскопии и седиментации. Описывается новый метод определения тонких частиц, основанный на использовании гравитационной и центрифугальной седиментации. Этот метод позволяет определять частицы величиной до 0,1 μ. Полученные этим методом кривые являются более реальными, чем получавшиеся ранее другими методами. Анализ распределения частиц глинистых материалов можно произвести за 8 час. против 700 час. методом седиментации. Изготовлены номограммы, значительно облегчающие вычисления. С. Туманов

65101. **Метод и установка для серийных определений удельного веса динаса. Рейх** (Methode und Einrichtung zur Serienbestimmung des spezifischen Gewichtes von Silikasteinen. Reich Heinz Friedrich), Tonind.-Ztg, 1958, **82**, № 5/6, 79—82 (нем.)

Описывается новый скоростной метод, основанный на выталкивании жидкости, и соответствующая аппаратура. Метод особенно удобен для серийных определений и обеспечивает точность и воспроизводимость результатов, подобную пикнометрич. методу. При этом требуется лишь одно взвешивание, а искомая величина уд. веса указывается градуированной шкалой, благодаря чему не требуется квалифицированного оператора. А. Говоров

65102. **Установка для изучения фазового состава на большом участке температур в расплавленных солях методом закалки. Таккер, Джой** (A thermal-gradient quenching furnace for preparation of fused salt samples for phase analysis. Tucker P. A., Joy E. F.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1957, **36**, № 2, 52—54 (англ.)

Установка состоит из трубчатой печи, раскрывающейся на две половины вдоль оси. В печь вставляется никелевый цилиндрич. блок, также раскрывающийся, содержащий образец и термопары. При нагревании печи в блоке и образце образуется определенный температурный перепад. Печь и блок раскрывают, высвобождая образец, который падает в сосуд с маслом. Таким образом фиксируется фазовый состав, соответствующий различным т-рам вдоль всего температурного перепада. А. Говоров

См. также: Современные сведения о кремнеземистых материалах 65064. Энергия фазового перехода кварца, тридимита и кристобалита 64067

Керамика

Редакторы *С. В. Глебов, С. И. Горелкина, В. В. Клыкова*

65103. **Новая концепция в проектировании керамических заводов.**— (A new concept in ceramic plant design.—), Ceramic Age, 1956, **68**, № 4, 24—27 (англ.)

65104. **Керамическая промышленность Швейцарии. Бюргин** (Die schweizerische keramische Industrie. Bürgin Max), Chem. Rundschau, 1958, **11**, № 8, 185—188 (нем.)

65105. **Керамическая наука и технология в США.** Часть I. **Вильямсон** (Ceramic science and technology in the U. S. A. Part I. Experiences in the University of California and at a Gordon Conference. Williamson W. O.), Clay Prod. J. Australia, 1958, **25**, № 4, 13, 15 (англ.)

Информация, полученная автором при посещении США. И. Михайлова

65106. **Проблема обеспечения заводов каолинами и глинами. Зейлер** (Probleme der Kaolin und Tonversorgung. Seiler Helmut), Silikattechnik, 1958, 9, № 3, 106—109 (нем.; рез. англ., русск.)

Проблема рассматривается применительно к керамич. предприятиям ГДР. Указывается необходимость проведения организационных мероприятий, обеспечивающих использование местных материалов, а также глин, получаемых при добыче бурого угля. С. Туманов

65107. **Физические процессы в электрокерамике и рациональные пути ее развития. Богородицкий Н. П., Фридберг И. Д.**, Электричество, 1958, № 5, 72—78

Названы основные классы электротехнич. керамики. Дана классификация кристаллич. фаз. Рассмотрены 5 механизмов электропроводности электрокерамики, ионная и электронная электропроводность, диэлектрические потери и старение диэлектриков. И. Михайлова

65108. **Термостойкие фарфоровые изоляционные материалы. Хирабаяси**, Дзайрё сикэн, J. Japan Soc. Test. Mater., 1957, **6**, № 41, 118—123 (японск.)

Обзор по исследованию электрофиз. характеристик различных электроизоляционных материалов, глиноземистого фарфора, кордиерита, муллита, форстерита, стеатита, высоковольтного фарфора и т. п. материалов. Библ. 8 назв. С. Горелкина

65109. **Электрокерамические материалы с кордиеритовым основанием. Грофчик** (Cordierit bázisú elektrokerámiai anyagok. Grofcsik Elemér), Építőanyag, 1957, 9, № 6, 287—292 (венг.)

Описаны некоторые физ.-хим. свойства системы $MgO—Al_2O_3—SiO_2$. Подробно изложены результаты опытов по получению масс на основе кордиерита. Исследовано 12 масс, причем в некоторых из них добавлялся шамот. Д. Пюшпеки

65110. **Новые керамические материалы. Синтетические неорганические вещества для электронных приборов. Сугаикэ, Курихара**, Кагаку, 1957, **27**, № 4, 171—175 (японск.)

Обзор по вопросам новых керамич. диэлектриков на базе титаната Ва и полупроводников, основанных на изменении валентностей элементов переходной группы. С. Горелкина

65111. **Керамические материалы для оболочек радиоламп. Ито**, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc., Japan, 1957, **65**, № 742, С339—С345 (японск.)

65112. **Восстановленная естественная листовая слюда. Вёйккенс, Давен** (La feuille de mica naturel reconstitué. Wuyckens Jean, Davin Jacques), Industrie (Belg.), 1958, **12**, № 2, 76—80 (франц.)

Естественная слюда по своим диэлектрич. характеристикам превосходит все естественные или синтетич. материалы, применяемые в настоящее время в электротехнике. Высокая хим. устойчивость слюды, ее термостойкость, поразительная сочетающаяся с прочностью гибкость в тонких слоях и, наконец, прозрачность еще более повышают ее ценность как изоляционного материала. Недостатком естественной слюды является то обстоятельство, что она в природе встречается в пачках или пакетах небольших размеров и листы ее в лучшем случае обладают поверхностью порядка 625 *см*², т. е. квадрат со стороною в 25 *см*. Обычно в электротехнике применяют листочки слюды с поверхностью в 40 *см*². В связи с этим в изоляционной технике имеется постоянная нужда в материале со свойствами слюды, который мог бы наматываться на бобины или катушки и позволял бы покрывать им большие поверхности. Частично такой материал был создан из отходов слюды на различных органич. связках — искусств. или синтетич. смолах, но в качеств. отношении он значительно уступает листовой слюде. Для высокочастотной изоляции местные слюды долж-

ны быть гомогенны, без газовых и других включений, без царапин и повреждений поверхности и поэтому классификация слюды в настоящее время производится как по размерам листов, так и по их гомогенности. На одном из бельгийских предприятий организовано произ-во «восстановленной слюды» без применения какого-либо органич. или неорганич. связующего. Естественная мусковитовая или флогопитовая слюда подвергается сортировке и промывке для удаления примесей — глины, песка, органич. остатков и т. д. Затем в спец. запатентованных фирмой аппаратах подвергается дезинтеграции и расщеплению на тончайшие до 1 μ листочки. Дезинтеграция в жидкой среде производится без применения тепла и химикатов, чем полностью сохраняется хим. и кристаллич. структура слюды и листочки ее остаются в суспензии, затем последующими операциями из полученных листочков восстанавливаются большие листы, которые могут в зависимости от толщины или наматываться на бобины или резаться листами необходимых размеров. Изменением скорости подачи суспензии листочков слюды можно варьировать толщину восстановленной слюды. Восстановленная слюда получается в виде непрерывного листа полезной шириной ~ 940 *см*. Она состоит из большого кол-ва параллельно расположенных в плоскости листочков. Листочки покрывают друг друга и оказываются плотно связанными. Плотность восстановленной слюды составляет 1,8 вместо 2,8 для естественной слюды. Толщина листа может быть различной в пределах 0,05—1,7 *мм*.

С. Туманов

65113. О спекании фарфорового черепка и об изменении его твердости. Кавасима, Мурата (Kawashima Chihiro, Murata Yorihiro), Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc., Japan, 1957, **65**, № 743, 281—289 (японск.; рез. англ.)

Изучен процесс спекания фарфора с точки зрения скорости протекания процесса по следующему изменению α: $\alpha = (\rho_\alpha - \rho_0)/(\rho_t - \rho_0)$, где ρ_a — кажущаяся плотность спеченного фарфора, ρ_0 — кажущаяся плотность до спекания, ρ_t — истинная плотность после спекания. Найдено, что для определения скорости соответствует следующее ур-ние: $d\alpha/dt = K(1-\alpha)^n$, если $p = 100\,\alpha$, $dp/dt = K(T)[(100-p)/100]^{n\,(T)}$. Найдено, что спекание протекает с образованием зональной структуры. Твердость образцов измерялась на их шлифах измерителем Rockwell «Superficial» 15 *N* и 15 *T*. Зависимость между твердостью во внутренней части (H_s) и значением кажущейся плотности ρ_α: $\rho_a = 8 \cdot 6{,}10^{-3} H_s + 1{,}58$.

Из резюме авторов

65114. Картотека сырьевых материалов и пробных масс. Куре (Rohstoff- und Masseprobenkartei. Das karteimäßige Erfassen der Ergebnisse von Versuchen mit Masse-Rohstoffen oder Masse-Zusammensetzungen. Kure Franz), Keram. Z., 1958, **10**, № 3, 96—101 (нем.)

Наличие на керамич. предприятии картотеки сырьевых материалов с характеристикой их минер. и хим. составов и их свойств, а также картотеки пробных масс с характеристикой получавшейся из них продукции очень облегчает работу предприятия по подбору и корректировке составов масс и глазурей. Приводятся и рекомендуются к использованию новые образцы карт как на сырьевые материалы, так и массы.

С. Туманов

65115. Приготовление тонкокерамических масс. Рено (Aufbereitung der feinkeramischen Massen. Renault Pierre), Keram. Z., 1958, **10**, № 4, 148—153 (нем.)

Неоднородность массы фильтр-прессных коржей по влажности и консистенции устраняется ее вылеживанием и промином. Широкое распространение на фарфоровых з-дах в послевоенное время получила обработка массы в вакуумных мялках, которые стали применяться вместо валковых. Не отрицая большого значения удаления из массы воздуха в процессе вакуумирования, автор отмечает, что существующие вакуумпресса при неправильном их использовании не могут обеспечить надлежащего промина массы и в центре скалки при сушке образуются S-образные трещины. Для устранения этих трещин и других дефектов от протягивания массы через мундштук автор полагает, что в процессе сушки сердцевина скалки должна находиться под давлением, а не под растяжением и в равновесном состоянии с периферией. Применение этой теории и проведенные опыты позволяют получать гарантийно годную массу — результат, который не был достижим до настоящего времени.

С. Туманов

65116. Успехи и новые данные по обжигу керамических изделий в электропечах. Бухкремер (Fortschritte und neuere Erkenntnisse beim elektrischen Brennen in der keramischen Industrie. Buchkremer R.), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1958, **35**, № 4, 116—122 (нем.)

Обзор.

С. Туманов

65117. Полуавтоматические формовочные машины для рационализации производства тонкокерамической посуды. Пфуль, Бютнер (Halbautomatische Formgebungsmaschinen für die Rationalisierung und Fertigung in der feinkeramischen Geschirr — Fabrikation. Pfuhl Hans, Büttner Richard), Keram. Z., 1958, **10**, № 3, 113—114 (нем.)

Дается краткое описание последних образцов одно- и двухшпиндельных чашечных, блюдечных и тарелочных полуавтоматов фирмы «Братья Нетч» (ФРГ). Особенностью новых чашечных и блюдечных машин является применение револьверных карусельных столов с 3 гнездами для гипсовых форм. В гнезда вкладываются особые кольца, позволяющие сохранять постоянство толщины стенки чашки. Шаблоны мало подвергаются износу, так как они сделаны из прочного сплава «Видиа». По форме чашки шаблон поднимается по строго установленной кривой, чем избегается образование «лизуна» на внутренней поверхности свежеотформованной чашки. Производительность чашечного 2-шпиндельного полуавтомата составляет 500 чашек в час. Блюдца и тарелки формуются не из пласта, а из кома массы в неподвижных формах вращающимся роликовым шаблоном с электроподогревом, препятствующим приставанию массы. Производительность блюдечного полуавтомата 400—450 блюдец в час.

С. Туманов

65118. Применение силиконов в промышленности строительной керамики. Альвизе, Гайар (L'utilisation des silicones dans l'industrie de la terre cuite. Alviset L., Gaillard R.), Terre cuite, 1957, № 42 15—30 (франц.)

В лабораториях Société Professionelle (Франция) были проведены опыты по обработке поверхности обожженных изделий строительной керамики методом пропитки недорогостоящей водорастворимой 45%-ной силиконовой жидкостью (СЖ) марки Rhodorsil Méthylsiliconate 51T фирмы Rhône-Poulenc и изучено влияние пропитки на различные свойства. Применяли р-р, состоящий из 3,5 вес.% СЖ и 96,5% воды; приготовленный р-р сохраняется в удовлетворительном состоянии при хранении в закрытом сосуде. Пропитку образцов СЖ можно осуществлять погружением, пульверизацией или обливанием струей СЖ. Предварительными опытами было установлено, что при такой обработке образцов происходит насыщение только с поверхности

на небольшую глубину с образованием тонкой пленки; длительность выдержки в р-ре оказывает незначительное влияние на кол-во поглощаемого образцами р-ра (при выдержке от 1 до 10 сек.— от 2,19 до 4,05%), в связи с чем дальнейшие опыты были проведены в основном при выдержке в р-ре в течение 3 сек. После пропитки обработанную поверхность следует предохранять от дождя в течение ~ 48 час. с тем, чтобы образование нерастворимой силиконовой пленки происходило в контакте с углекислотой воздуха. При пропитке образцов СЖ: водопоглощение, измеренное различными методами (при простом погружении в вакууме, в потоке воды), значительно снижается; испарение воды из образцов, пропитанных СЖ с одной стороны, замедляется (до 8 дней против 4 у непропитанных); газопроницаемость несколько снижается, что частично объясняет причину замедления скорости испарения воды; пропитка полностью исключает образование выцветов как на отдельно взятых кирпичах, так и в кладке со строительным р-ром, при этом прочность сцепления кирпича с р-ром не ухудшается, но скорость схватывания замедляется (для устранения этого недостатка следует применять более густые р-ры); водопроницаемость существенно уменьшается; морозостойкость значительно улучшается, однако до применения пропитки СЖ для конкретной продукции следует провести лабор. опыты, и в случае черепицы пропитку осуществлять только с наружной стороны, оставляя внутреннюю сторону непропитанной для облегчения испарения влаги. Стойкость СЖ при старении и против хим. воздействия не была проверена; по литературным и фирменным данных хим. стойкость СЖ удовлетворительная, теплостойкость в пределах от −80 до 300°, эффективность СЖ сохраняется в течение 10 лет.

В. Злочевский

65119. **К вопросу об определении морозостойкости керамических изделий. О механизме замораживания кирпича. Гурьев Ф., Мамыкин П. Влияние структуры кирпича полусухого прессования на его морозостойкость. Смирнова К.,** Строит. материалы, 1957, № 12, 29—30

В 1-й статье авторы освещают процессы, протекающие в керамич. изделиях при замораживании и оттаивании. Они утверждают, что с каждым циклом замораживания и оттаивания увеличивается коэф. морозостойкости и с ним соответственно возрастают давления, создающиеся в черепке при замораживании. Указывая на то, что коэф. морозостойкости дает качеств. характеристику черепка, авторы предлагают восстановить в ГОСТ на кирпич этот метод определения морозостойкости. Во 2-й статье в результате проведенных исследований автор приходит к выводу, что с укрупнением структуры кирпича полусухого прессования снижается его морозостойкость. Кирпич, у которого уд. поверхность глинистых агрегатов <30 $мм^2/мм^3$, неморозостоек, а выше этого показателя — морозостоек.

Д. Шапиро

65120. **Рационализаторские мероприятия в кирпичной промышленности. Лейнер** (Rationalisierungsmaßnahmen in der Ziegelindustrie. Leihner O.), Ziegelindustrie, 1958, 11, № 1, 1—7 (нем.)

Доклад на 3-й конференции Союза германской кирпичной промышленности (1957 г.). Предлагается ряд рационализаторских мероприятий по стадиям произ-ва кирпича. Рекомендуется изготовление крупно-размерных пустотелых блоков; максим. использование производственных мощностей и рациональное применение соответствующих механизмов; при добыче и транспортировке сырья предлагается в зависимости от местных условий увлажнять глину в карьере; осуществлять известными методами максим. механизацию при добыче и транспортировке глины даже для з-дов малой производительности. При подготовке и переработке сырья рекомендуется для обеспечения точной дозировки для каждого вида сырья применять самостоятельный подаватель и для полного разрушения природной структуры глины устанавливать двухвальный смеситель между тонкими вальцами и прессом. При формовке — для увеличения производительности применять прессы с большими диаметрами цилиндра, но не увеличивать числo оборотов шнека. При сушке — обязательно использовать отходящее тепло от печей.

Д. Шапиро

65121. **Новое на зарубежных кирпичных заводах. Лурье М.,** Строит. материалы, 1958, № 1, 36—39

Описан ряд усовершенствований, проведенных в зарубежных странах на кирпичных и черепичных з-дах и на предприятиях тонкостенных крупноразмерных керамич. блоков. К ним относятся: кольцевая печь с плоским подвесным сводом, в которой элементы перекрытия изготовлены, а стены отфутерованы легковесным огнеупором (г. Киртон, Англия); изготовление на английских з-дах облицовочного кирпича с применением автоматич. допрессовочных станков; механизация кирпичных з-дов и предприятий дренажных труб малой мощности (4 млн. в год) в Финляндии; использование туннельных тепловых агрегатов (сушил и печей) с поперечным потоком теплоносителя путем установки в зоне подогрева вентиляторов; применение вылеживания глин во Франции при изготовлении тонкостенных керамич. блоков и подземная двухканальная печь со съемным сводом в Шпардорфе (ФРГ), в которой осуществлена садка сырца и выгрузка готовой продукции с помощью кран-балки.

Д. Шапиро

65122. **Из практики производства эффективной керамики в Эстонии. Тух И.,** Строит. материалы, 1958, № 3, 31—33

65123. **Производство черепицы и строительного кирпича во Франции. Лабанса** (Divers aspects de l'industrie des tuiles et briques en France. Labansat J.), Terre cuite, 1957, № 42, 7—13 (франц.)

На основании статистич. данных анализируется произ-во черепицы и строительного кирпича во Франции. Основная масса кирпича и черепицы вырабатывается относительно ограниченным числом з-дов.

В. Злочевский

65124. **Усовершенствование производства пазовой черепицы. Самылов П., Унтербергер Г.,** Строит. материалы, 1958, № 1, 27—28

Описан опыт работы черепичного цеха Невьянского комбината строительных материалов, снизившего кол-во брака при сушке с 15,6 до 5%, а при обжиге с 8,7 до 5% в основном за счет использования глиняной массы с пониженной влажностью (16%) и замены в стеллажах сушил деревянных брусков 50 × 50 *мм* металлич. прутками диам. 10 *мм*.

Д. Шапиро

65125. **Вес воды, поглощенной черепицей в естественных условиях службы. Лиже** (Poids d'eau absorbée par des tuiles dans les conditions naturelles d'emploi. Liger C.), Terre cuite, 1957, № 42, 37—39 (франц.)

Вес воды, поглощаемой черепицей, определяется во Франции по стандарту методом погружения образца в воду на 48 час. В процессе исследования морозостойкости кровельной черепицы в лаборатории Société Professionnelle определяли вес поглощаемой воды (ВПВ) в вакууме 700 *мм* рт. ст. в течение 2 час. Для проверки соответствия этих двух методов с естественными условиями был определен ВПВ на образцах черепицы, уложенной на 4-скатной крыше, с уклонами, ориентированными в направлении 4 частей света, после пребывания под сильным дождем в течение нескольких часов или под снегом

после 15 дней. В обоих случаях ВПВ оказался выше измеренного по стандарту: после пребывания под дождем на 32—56 *г*, а под снегом на 64—78 *г*; однако в обоих случаях они были ниже, чем при определении ВПВ под вакуумом. Учитывая, что размеры опытных скатов были очень ограниченными, что период пребывания под снегом может быть более длительным (1—2 месяца в горных районах), что при одностороннем насыщении черепицы водой в естественных условиях, по-видимому, образуются градиенты влажности с повышенным кол-вом во внешнем слое, ВПВ может быть в действительности больше фактически измеренного. Поэтому, хотя определение ВПВ под вакуумом является значительно более жестким, чем стандартный метод, вакуумный метод для изделия в целом очень близок к естественным условиям. В. Злочевский

65126. Метлахские плитки на основе латненских глин. Зайонц Р. М., Готлиб И. М., Стекло и керамика, 1958, № 2, 8—10

Разработана в лабор. и полупроизводственных условиях и внедрена на Воронежском з-де рецептура масс и технология изготовления метлахских плиток на базе латненских глин. В работе были использованы: основная спекающаяся глина высокой пластичности со значительной огневой усадкой и полукислая, не спекающаяся с большим содержанием песка. В 1-м случае с целью снижения создающихся напряжений при сушке и обжиге к основной глине добавлялся шамот до 30% и для увеличения интервала спекания — нефелин-сиенит до 10%. Во 2-м случае для обеспечения необходимого интервала спекания к полукислой глине добавляли 15% нефелин-сиенита. Добавка в качестве плавня пегматита в пределах 10—30% себя не оправдала. Д. Шапиро

65127. О мозаике. Смит (Much ado about mosaics. Smith Jeanne), Ceram. Monthly, 1958, 6, № 2, 19, 28, 36 (англ.)

Сообщается о неисчерпаемых возможностях в создании разнообразных рисунков и кратко описываются отдельные приемы закрепления мозаики, в частности на деревянных столах. С. Туманов

65128. Прогресс в области автоматизации производства керамических плиток. Шлегель (Progress towards automation in manufacturing ceramic tiles. Schlegel Walter), Interceram, 1957, № 6, 17—20 (англ.; рез. итал., франц., порт.)

Одним из основных препятствий для полной автоматизации процесса изготовления керамич. плиток является сложность приготовления однородного по гранулометрии и влажности пресс-порошка. Значительный прогресс в этом вопросе за последнее время был достигнут применением сушки жидкой суспензии массы во взвешенном состоянии, полностью автоматизированного пресса с приспособлением для зачистки, машины для складывания плиток и машины для сортировки готовой продукции. В стадии конструирования сейчас находится машина для сортировки плитки по окраске. Приведена современная поточная линия изготовления плиток, разработанная фирмой Дорст, и фото с отдельных моментов изготовления плиток. С. Туманов

65129. Измерение температуры в кольцевых печах. Дубен (Měření teplot v kruhových pecích. Duben J.), Stavivo, 1958, 36, № 3, 102—103 (чешск.; рез. русск., англ., нем., франц.)

65130. Новые направления в конструировании мундштуков для кирпичных прессов. Бетяк (Nové směry v konstrukci ústí cihlářských lisů. Běťák M.), Stavivo, 1958, 36, № 3, 100—101 (чешск.; рез. русск., англ., нем., франц.)

65131. Электропередвижной снижатель для транспортировки кирпича. Жуковский К., Строит. материалы, 1958, № 1, 28—29

Описаны конструкция и принцип действия электропередвижного снижателя, изготовленного на Могилевском кирпичном з-де № 8 (БССР). С использованием этого механизма при транспортировке сырца из сушильных камер до кольцевой печи на одной технологич. нитке з-д получил годовую экономию 54 тыс. руб. за счет сокращения рабочих (3 человека вместо 7). Д. Шапиро

65132. Исследование жаропрочных материалов. I. Образование $MoSi_2$. 1. Ивасэ, Огава, Фудзисиро, Нихон киндзоку гаккайси, J. Japan Inst. Metals, 1956, 20, № 7, 371—375 (японск.; рез. англ.)

Исследовались условия приготовления $MoSi_2$ порошковым методом. Получены образцы с содержанием до 99,6% $MoSi_2$, которые подвергали рентгеновскому и хим. анализам. Исследовано влияние следующих факторов: величины частиц порошка, продолжительности перемешивания, т-ры, атмосферы р-ции. Установлено, что самым важным условием получения $MoSi_2$ является добавление некоторого процента Si (на 7—10%) больше чем по стехиометрич. соотношению. Смешивается Mo, полученный из молибденовокислого аммония, с величиной частиц 1—2 μ с Si с величиной частиц 5—4 μ, предварительно очищ. от Fe. Установлено, что при обжиге смеси на т-ру 1300—1400° кол-во непрореагировавшего остатка (НО) — 7% независимо от времени выдержки. Влияние различных атмосфер (Ar, H_2, вакуум) не сказывается до т-ры 1000°. Наименьший НО получается при т-ре 1100—1200—1300° у образцов при обжиге в вакууме. Скорость р-ции увеличивается значительно, начиная с т-ры 1200°. Р-ция заканчивается при 1400° (НО Mo $< 0,5\%$). С. Горелкина

65133. Некоторые физико-химические аспекты коррозии огнеупорных изделий. Часть I. Гейн (Quelques aspects physico-chimiques de la corrosion des produits réfractaires. 1-e part. Gijn G. van), Silicates industr., 1958, 23, № 2, 63—66 (франц.)

Излагаются некоторые соображения о механизме коррозии алюмосиликатных огнеупоров. Вследствие гетерогенности изделия его хим. состав не имеет преобладающего значения, а наличие температурного градиента ставит под сомнение значение результатов лабор. испытаний коррозионной стойкости, проводимых обычно в условиях однородной т-ры. Такие физ. факторы, как подвижность ионов, вязкость, проницаемость, играют определенную роль в коррозии, но эти факторы во многих случаях невозможно определить. В настоящей статье рассматривается первый раздел работы: влияние жидкого шлака на непористое твердое тело. В. Злочевский

65134. Огнеупоры. Хамби (Refractories. Humby D. M.), Castings, 1957, 3, № 3, 22—23, 25, 27—31, 33 (англ.)

Описываются типы и основные характеристики огнеупоров, выпускаемых австралийской компанией Newbold General Refractories в кол-ве > 91 тыс. в год на з-дах в Мейфилде, Терроуле и Порт-Кембла. В. Злочевский

65135. Новые огнеупоры. Ломас (The new refractories. Lomas J.), Mach. Lloyd. Europ. Ed., 1957, 29, № 9, 55—57 (англ.); 56 (исп.)

См. РЖХим, 1958, 11988.

65136. О процессах при нагревании динасового сырца и их связи с изменением его прочности. Елтышева А. А., Кайнарский И. С., Огнеупоры, 1958, № 3, 118—131

Установлено, что при нагреве прочность динасового сырца при сжатии изменяется в 5 температурных

интервалах: 20—600° (падение прочности), 600—800° (упрочнение с максим. при 800°), 800—1000° (падение прочности при 1000°), 1000—1300° (резкое нарастание прочности с максим. при 1300°), 1300—1400° (падение прочности при 1400°). Рассматриваются физ.-хим. процессы, обусловливающие изменение прочности динасового сырца в этих интервалах. Рассматривается роль минерализатора в процессе спекания динаса.

Из резюме автора

65137. **Освоение обжига динаса в туннельной печи конструкции Ленинградского института огнеупоров. Циглер В. Д., Сидоренко Ю. П., Горфинкель Б. Л., Пазуха П. И.,** Огнеупоры, 1958, № 2, 57—66

Приводятся результаты освоения обжига нормального и 300-*мм* мартеновского динаса в туннельной печи Ленинградского ин-та огнеупоров и выявленные параметры садки сырца. Дана схема печи.

И. Михайлова

65138. **Проблема прочности при высокой температуре применительно к основным огнеупорам. Форд** (The problem of hot strength in basic refractories. Ford W. F.), Refractories J., 1958, **34**, № 2, 55—65 (англ.)

Обзор работ по основным огнеупорам в Англии. Библ. 17 назв.

В. Злочевский

65139. **Разрушение клинового кирпича. Камиура** (Kamiura Masao), Тэцудо гидзюцу кэнкю сирё, J. Railway Engng Res., 1957, **14**, № 7, 328—340, 291 (японск.; рез. англ.)

Изучена термостойкость (Т) клинового шамотного кирпича и ее связь с механич. прочностью для 9 марок кирпичей, используемых в паровозных топках. 5 марок кирпичей, с резко отличающимися свойствами, были отобраны для проверки в службе в паровозных топках; фиксировались условия службы, степень разрушения при горячих и холодных осмотрах и анализировалась связь со свойствами. Исследования показали, что с точки зрения Т клиновой шамотный кирпич можно подразделить на три группы в зависимости от степени потери им механич. прочности после охлаждения: 1) ~70% или выше; 2) ~50—60%; 3) ~40% или ниже. Основной причиной разрушения являются термич. удары, характерные для условий службы в паровозных топках; термич. удары разрушают структуру кирпича и соответственно снижают механич. прочность; кирпичи 1-й и 3-й групп часто разрушаются и выпадают из свода топки; наибольшая стойкость к разрушению наблюдается у кирпичей средней группы. Клиновой кирпич для магистральных и маневровых паровозов должен обладать высокой Т; стойкость против разрушения в топках может быть предсказана по степени потери прочности под влиянием тепловых ударов; прочность кирпича, охлажд. на воздухе после нагрева до 1000°, должна быть в пределах 40—50% от его первоначальной прочности.

В. Злочевский

65140. **Опыт обогащения магнезитового порошка магнитной сепарацией. Игнатов В. Ф.,** Огнеупоры, 1958, № 3, 136—138

Проведено обогащение магнезитового порошка (МП) магнитной сепарацией (МС). Определены магнитные свойства различных типов зерен CaO МП (5 групп). Был определен хим. состав каждой группы, пористость, об. вес и уд. магнитная восприимчивость. Методика определения вышеуказанных величин приведена.

И. Михайлова

65141. **О некоторых видах термической обработки огнеупорных материалов в солнечной печи. Тромб, Фоэкс** (Quelques aspects du traitement thermique des matériaux réfractaires au four solaire. Trombe F., Foex M.), Métaux (corros.-inds), 1956, **31**, № 367, 126—139 (франц.)

65142. **Современные направления в области огнеупоров на заводах стали и чугуна. Лар** (Modern trends in fireclay refractories in iron and steel works. Lahr H. R.), Refractories J., 1956, **32**, № 7, 316—330. Discuss., 332—336 (англ.)

65143. **Изготовление, свойства и применение высокоогнеупорных изделий из некоторых чистых окислов. Рихтер, Пумп** (Herstellung, Eigenschaften und Anwendung einiger oxydischer Hochtemperaturwerkstoffe. Richter Walter, Pump Karl), Silikattechnik, 1958, **9**, № 2, 74—77 (нем.; рез. англ., русск.)

Обзор методов изготовления и технически важных свойств высокоогнеупорных изделий из окислов Zr, Be, Mg, Ca. Указываются области применения этих изделий. Библ. 20 назв.

А. Говоров

65144. **Новые горизонтальные коллоидальные рафинаторы для очистки размельченного карборунда. Де-Робертис** (I nuovi raffinatori colloidali orizzontali a mole di carborundum verticali. De Robertis Sergio), Ind. vernice, 1958, **12**, № 1, 17—19 (итал.)

65145. **Керамические покрытия. Кавасима** (Kawashima Chihiro), Нихон кикай гаккайси, J. Japan Soc. Mech. Engrs, 1957, **60**, № 458, 275—282 (японск.)

См. РЖХим, 1958, 37012.

65146. **Вакуумно-плотные металлокерамические соединения. Мюллер** (Vakuumdichte Metall — Keramik — Verbindungen. Müller Karlernst), Elektrotechn. Z., 1958, **B10**, № 3, 69—71 (нем.)

Исследован ряд сплавов-припоев для получения вакуумно-плотных спаев керамики с металлом. Наиболее пригоден для соединения керамики с металлом для деталей ВЧ-техники сплав Ag-Ti.

И. Б.

65147 П. **Керамические массы, стойкие к термическому удару. Хаммел** (Thermal stock resistant ceramic body. Hummel Floyd A.) [The Carborundum Co.]. Пат. США 2785080, 12.03.57

Термостойкие керамич. массы предлагается изготовлять из кристаллич. монотропных литиевых алюмосиликатов преимущественно типа сподумена и петалита, получаемых синтетически путем тесного смешения высокодисперсных Li_2CO_3, Al_2O_3 и SiO_2 и последующего прокаливания смеси ~ 1000° для пористых и ~1400—1450° для беспористых тел. Прокаленная смесь дробится, тонко размалывается, смешивается с 1% метилцеллюлозы и карбовакса, прессуется и обжигается в течение 30—60 мин. при 1300°. Таким способом автор получил 40 синтетич. литиевых алюмосиликатов с соотношением $Li_2O_3 : Al_2O_3 : SiO_2$ от 1 : 1 : 2 до 1 : 1 : 20. Измеренные коэф. расширения этих материалов колебались от $-80 \cdot 10^{-7}$ для эвкриптита до $45 \cdot 10^{-7}$. Петалитовая масса $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 8SiO_2$ — твердый р-р β-сподумена с SiO_2, обладает коэф. расширения $2 \cdot 10^{-7}$ и до т-ры 1000° ее α ниже α плавленого кварца.

С. Туманов

65148 П. **Метод получения синтетической слюды. Добровольный** (Method of producing synthetic mica. Dobrovolny Frank J.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2741877, 17.04.56

Предлагается новый непрерывный процесс формования листовой слюды из расплава. Расплав слюды вначале обрабатывается определенным образом для обеспечения чистоты продукта и устранения кристаллич. центров в расплаве, путем выдерживания при т-ре выше т. плавления в течение определенного времени. Подготовленный таким образом расплав выливается при т-ре, превышающей на 20—70° т-ру рас-

плавления, на поверхность расплавленного металла, напр., меди или серебра, который находится в неглубоком сосуде, снабженном термостатич. устройством. Т-ра ванны с расплавленным металлом поддерживается на 20—100° ниже т-ры твердения расплава. Т-ра твердения последнего ~ 1350°, поэтому т-ра расплавленного серебра или меди составляет ~ 1250—1330°. Слой расплава слюды, имеющий толщину $\leqslant$ 0,1—3,0 *мм*, движется по поверхности расплавленного металла со скоростью, позволяющей расплаву слюды отвердевать и выходить из камеры в виде листов или ленты желаемой длины и ширины. Печь для расплавления и очистки слюды может быть построена подобно обычной печи для произ-ва листового стекла и должна иметь приспособление, обеспечивающее подачу тонкого слоя расплава слюды на поверхность расплавленного металла. Уровень расплавленного металла должен быть только немного ниже уровня расплавленной слюды (на 1—5 *см*), чтобы избежать турбулентности при переливании расплава слюды на поверхность расплавленного металла; для той же цели ширина потока расплавленной слюды должна быть меньше ширины сосуда с расплавленным металлом. Свободная часть поверхности расплавленного металла между стенкой сосуда и краем слоя расплава слюды защищается от окисления слоем угля или графита, а еще лучше инертным газом. В качестве исходной смеси для получения фторофлогопитовой слюды может быть взят следующий состав (в %): SiO_2 40,2, Al_2O_3 5,7, MgO 27,3, K_2AlF_5 26,8. Компоненты смеси могут также выбираться из группы фтористых соединений: K_3AlF_6, K_2SiF_6, KF, MgF_2 и т. п. Обычно берется некоторый излишек фтора по сравнению с его расчетным кол-вом. Для исключения центров кристаллизации в расплаве его необходимо выдержать в течение 0,5—1,0 часа при 1450—1500°. Печь должна иметь камеру плавления и камеру гомогенизации, из которой расплав по короткому обогреваемому каналу поступает тонким слоем в камеру кристаллизации. Для обеспечения надлежащей скорости кристаллизации расплав слюды может быть охлажден до 1300—1100°.

Н. Павлушкин

65149 П. Способ производства строительных материалов из обожженной глины.— (Procédé de fabrication de matériaux de construction en argile cuite) [Pesah Freedman]. Франц. пат. 1135226, 25.04.57

Глину смешивают с любым С-содержащим в-вом, напр. с золой коксующихся углей, деревьев или растений, в соотношениях, зависящих от качества глины. При обжиге изделий из такой смеси эти в-ва выгорают и улетучиваются в виде CO, CO_2 и H_2, в результате чего изделие становится пористым и легким. По сравнению с нормальным кирпичом, весящим 3 *кг*, патентуемые кирпичи весят в ~ 2 раза меньше; в них можно без разрушений забивать гвозди.

В. Злочевский

65150 П. Аппарат для нанесения на изделия покрытия из огнеупорных окислов металлов. Дженсен, Уэйлдон (Apparatus for coating articles with refractory oxides and the like. Jensen Louis Peter, Wheildon William Maxwell) [Norton Co.]. Пат. США 2769663, 6.11.56

Патентуется конструкция аппарата для нанесения на изделия из металлов или из других материалов (напр., из графита) покрытия из огнеупорных окислов металлов (напр., Al_2O_3, ZrO_2) методом распыления расплавляемого окисла. Аппарат представляет собой ручной пистолет по типу, применяемому для металлич. шоопирования, в котором вместо металлич. проволоки, закладываемой в пистолет в виде спирали, в качестве распыляемого материала применяются прямые прутки из Al_2O_3, ZrO_2 и т. п., преимущественно круглого сечения диам. ~3,2 *мм*, длиной ~0,45—0,6 *м*; такие прутки готовят из тонкодисперсных порошков Al_2O_3 или ZrO_2 на временной связке, которые обжигают преимущественно при 1000° или больше. Аппарат обеспечивает постепенное и равномерное автоматич. перемещение огнеупорного прутка (по мере его расходования) в пламя кислородно-ацетиленовой или кислородной горелки, расположенной на конце пистолета, в которой конец прутка расплавляется. Расплавленный материал сдувается, распыляется потоком воздуха и наносится на поверхность изделия. Для получения равномерного покрытия высокого качества весьма важно, чтобы на поверхность наносились действительно расплавившиеся, а не твердые или частично размягченные частицы окисла металла. С этой целью сопло держат на расстоянии ~ 25—50 *мм* от обрабатываемой поверхности. Приводится детальное описание конструкции и принципа действия аппарата.

В. Злочевский

65151 П. Усовершенствование огнеупорных материалов. Харрингтон (Improvements in refractory materials. Harrington William Cecil) [Tonkinson's Investments Ltd.]. Англ. пат. 740451, 16.11.55

Огнеупорные обмазки (О), наносимые вручную, часто обладают повышенной склонностью к растрескиванию по сравнению с О, наносимыми методом распыления. Предлагается нерастрескивающаяся, кислотостойкая О, пригодная для применения, в частности, в установках для получения нефтяной сажи, на нефтеперерабатывающих з-дах, в условиях, где О наносят преимущественно вручную. Состав О (в объемн. ч.): вермикулита 5, цемента 1—2 (преимущественно 1—0,5) и известкового р-ра 1,5—2,5 (преимущественно 2); последний состоит из 2 ч. гашеной извести (Buxton), 1 ч. чистого песка и 32 *кг* пеньковых очесов на 1 $м^3$ смеси. Приводится пример нанесения О в три слоя на поверхность дымохода; суммарная толщина покрытия для средних условий должна быть ~ 25 *мм* или выше, если т-ра > 400°.

В. Злочевский

См. также: Исследования муллита 63539. Определение примесей в огнеупорах 64244. Керамич. кислотостойкие материалы 64811

Стекло

Редакторы *О. К. Ботвинкин, С. И. Горелкина. С. И. Иофе*

65152. Химически неоднородное строение натриевоборосиликатных стекол. Андреев Н. С., Порай-Кошиц Е. А., Докл. АН СССР, 1958, 118, № 4, 735—737

Проведено исследование хим. неоднородности стекол (С) рентгеносъемкой с помощью фильтрованного медного излучения (трубка БСВИ, режим работы 10 *ма*, 30 *кв*) при расстоянии от образца до пленки 350 *мм*. Описываются проведенные опыты и приведены кривые рассеяния под малыми углами для невыщелоченных и пористых С. Установлено, что при применении метода малых углов к невыщелоченным Na-B_2O_3-SiO_2-стеклам найдены те же закономерности, что и при исследовании пористых С. Этим подтверждается существование в исходных С субмикроскопич. областей неоднородности. Библ. 18 назв.

И. Михайлова

65153. Исследование стекол в системе $SiO_2 — Al_2O_3 — B_2O_3$ — BaO. Китайгородский И. И., Кешишян Т. Н., Файнберг Е. А., Стекло и керамика, 1958, № 3, 1—5

Исследовалась область стеклообразования в участке системы $SiO_2 — Al_2O_3 — B_2O_3$ — BaO (Al_2O_3 ~30 мол. %).

Приведены составы, дающие стекла (С) при 1450 и 1550°, и режимы варки С. Исследовалась склонность С к кристаллизации (К). Приведены составы С, наименее склонные к К. Лучшими из них оказались С, содержащие Al_2O_3 10% и BaO 10—20%. В полученных С изучалось состояние B_2O_3 и предполагается, что В под влиянием BaO меняет координацию, переходя при определенном соотношении $BaO:B_2O_3$ из тройной в четверную. На этой основе объясняются аномалии, полученные при измерении вязкости С и коэф. расширения. Полученные С могут быть рекомендованы для применения в электровакуумной технике.

И. Михайлова

65154. **Количественный метод определения кинетики стеклообразования. Ботвинкин О. К., Шпильков Б. М.,** Стекло. Информ. бюл. ВНИИС, 1957, № 3 (97), 3—6

Описан колич. метод определения непрореагировавшего кварца в процессе стеклообразования трех- и пятикомпонентных стекол, состоявший в том, что навеска застывшего силикатного расплава с зернами нерастворившегося кварца растворялась в смеси к-т: 91,6% H_2SiF_6 + 8,4% HF (по объему). При этом было установлено, что стекло полностью растворяется в указанной смеси, в то время как кварц переходил в нерастворимый осадок. Проверочные опыты с применением рационального хим. анализа и петрографич. точечного определения минералов в шлифах показали, что данные, полученные этими методами и методом, предложенным авторами, совпадали в пределах ±4,6%. Метод позволяет изучать ход процесса растворения зерен песка в натрий-силикатных стеклах.

А. Бережной

65155. **Применение в стекольной промышленности препаратов редких земель. Бондарев К. Т., Дубровский В. А.,** Стекло и керамика, 1958, № 2, 21—24

Выяснялась возможность **обесцвечивания стекол** (С) (трех типов) препаратами двуокиси Ce (препараты КЦ-10). Проведена опытная варка С непрерывного проката (1470°), технич. С непрерывного вытягивания (1420°), оконного С вертикального вытягивания (1460°). В качестве обесцвечивателей применялись препараты окисей As и Sb, Ce, а также редкоземельный полирующий порошок — полирит. Описаны результаты обесцвечивания С и рассматривается действие полирита. Отмечается, что окиси Nd и Pr могут использоваться как красители для получения светофильтров и цветного художественного С. Окись La найдет применение для изготовления высокоогнеупорных изделий.

И. Михайлова

65156. **Метод проверки однородности шихт. Ридель** (Verfahren zur Prüfung der Homogenität von Gemengen. Riedel Leopold), Glastechn. Ber., 1957, 30, № 4, 113—115 (нем.; рез. англ., франц.)

Степень однородности шихты (Ш) сводится к разделению Ш на водорастворимую, кислоторастворимую и нерастворимую части. Гораздо сложнее установить причину, вызвавшую нарушение однородности, так как в этом случае необходимо провести обширную работу, включающую обследование отвешивания, смешивания и загрузки Ш. При определении однородности Ш приходится оперировать не со средними пробами, а анализировать отдельные пробы из различных мест. Не рекомендуется брать большие пробы и сокращать их квартованием, так как это может вызвать некоторое дополнительное усреднение или расслоение. Вес пробы в значительной мере зависит от величины зерен материалов. Чем крупнее зерна, хотя бы одного из материалов Ш, тем больше должен быть вес отдельной пробы. Присутствие боя в Ш, особенно при наличии мелких частиц его, ведет к ошибкам при определениях. Для полного отделения боя можно применять разделение нерастворимого остатка в тяжелой жидкости в делительной воронке, напр. смеси тетрабромэтана и α-бромнафталина. При наличии полевого шпата последний отделяют от боя вместе с песком в жидкости с уд. в. 2,6 *г/см*³. Присутствие фонолита затрудняет разделение, и тогда приходится пользоваться для анализа пламенной фотометрией или каким-либо другим быстрым методом определения содержания CaO и щелочей. Если при растворении составные части Ш вступают в хим. р-цию, приходится составлять Ш-модели весом 20—30 *г*, выщелачивать их и пользоваться полученными цифрами для поправок при анализах Ш. При трудно фильтрующихся Ш можно производить объемное определение углекислого газа из известняка и соды. При наличии в Ш небольших добавок осветляющих, красящих и обесцвечивающих в-в следует заменять хим. методы определения физическими. Библ. 10 назв.

Э. Житомирская

65157. **Практичные и простые способы проведения химического анализа стекла. Часть I. Приготовление и растворение аналитических проб. Карх** (Praktyczne i proste sposoby usprawnienia analizy chemicznej szkła. Cz. I. Przygotowywanie i rozpuszczanie próbek analytycznych. Karch Zdzisław), Szkło i ceram., 1957, 8, № 10, 263—268 (польск.)

Рассмотрена возможность интенсификации приготовления аналитич. проб (дробление и измельчение) и сплавления их с содой. Рекомендуется рациональный способ постепенного дробления проб стекла. В аналитич. практике широко используется сплавление проб стекла или силикатного сырья с содой с целью последующего растворения в соляной к-те и проведения аналитич. определений. Установлено и обосновано оптимальное соотношение стекла и соды, равное 1 : 3, и соотношение песка и соды, равное 1 : 4.

Л. Седов

65158. **Применение пламенного фотометра в стекольной промышленности. Смрчек** (Plamenný fotometr ve sklářství. Smrček Antonín), Sklár a keramik, 1957, 7, № 11, 325—327 (чешск.)

Идеальным методом определения щелочей является пламенный фотометр, работающий с точностью 0,1—0,2% Na_2O, продолжительность анализа 1—2 часа, причем можно определять K_2O и Na_2O; метод определения прост. Пламенный фотометр состоит из следующих частей. 1. сосудов со сжатым воздухом и с ацетиленом; употребляется обычный воздух; давление воздуха ~ 0,4 *атм*, а давление ацетилена ~ 50 *мм* рт. ст.; 2. одной из важнейших частей устройства является распылитель; горелка изготовляется из нержавеющей стали; 3. свет пламени сосредоточивается при помощи вогнутого зеркала в системе линз, которая концентрирует его на фотоэлемент. Для каждого элемента существует свой фильтр. Принцип анализа заключается в следующем: образец переводится в р-р, распыляется при постоянном давлении воздуха; при этом получается туман, в котором содержание исследуемого элемента пропорционально содержанию в образце. Кол-во света, прошедшего через фильтр, пропорционально кол-ву элемента в пламени. Фотоэлемент превращает свет в электрич. ток, напряжение которого зависит от кол-ва попавшего на него света. Отклонение гальванометра пропорционально силе тока. Отклонение гальванометра зависит не только от конц-ии и от вида определяемого тока, но и от давления воздуха и газа, от калорийности газа, от барометрич. давления, от т-ры, уд. веса, поверхностного натяжения, вязкости и главным образом от уровня распыливаемой жидкости. Подробно описывается техника растворения. Пламенный фотометр можно использовать для анализа сырья при определении ще-

лочей в песке, для определения выщелачиваемости стекла, анализа полевого шпата, соды и поташа и для микроанализа стекла. Полагают, что можно будет добиться повышения точности до 0,5%. Из сравнения методов определения щелочей в стекле видно, что только пламенный фотометр пригоден для частого (ежедневного) и оперативного определения содержания щелочей в стекле и в сырье. Для многих в-в, как песок, огнеупорные материалы и другие, он является единственно возможным. О. Брыкин

65159. **Некоторые примеры использования радиоизотопов в стекольной промышленности и в смежных областях. Волдан** (Někteřé příklady použití radioisotopů ve sklářském průmyslu a v příbuzných oborech. Voldán Jan), Sklář a keramik, 1957, 7, № 6, 170—175 (чешск.)

На ряде примеров показана возможность применения радиоактивных изотопов (РИ) при решении некоторых технологич. проблем. Так, напр., применение РИ натрия, кальция, бария и фосфора позволяет исследовать потоки стекломассы в ванных печах, степень гомогенизации, период плавки и др. Исследование коррозии с помощью РИ дает весьма надежные результаты и обладает многими преимуществами перед другими способами. Принципиально разработан способ определения содержания бора в боросиликатах, основывающийся на абсорбции нейтронного излучения бором. Испытанным производственным методом является измерение толщины материала облучением последнего α- или β-частицами и измерением интенсивности излучения до и после прохождения слоя. РИ могут применяться для контроля толщины нанесенных слоев глазури, эмали или других покрытий, а также для устранения электростатич. зарядов, возникающих при трении тех или иных частиц друг о друга. Библ. 24 назв. Л. Седов

65160. **Оптическое испытание листового стекла в отраженном свете. Мецгер** (Beitrag zur optischen Prüfung von Flachglas im reflektierten Licht. Metzger Konrad), Glastechn. Ber., 1957, 30, № 7, 296—299 (нем.; рез. англ., франц.)

Обсуждается существующий метод испытания гнутого защитного ветрового автомобильного стекла в падающем свете и указывается на недостатки этого метода при малых радиусах изгиба. Показано, что более точные результаты можно получить при испытании плоских листов в отраженном свете. Описана схема аппаратуры для измерений по предлагаемому методу и приведен ряд примеров, подтверждающих его преимущества. Библ. 3 назв. С. Иофе

65161. **Определение теплового показателя работы стекловаренных ванных печей. Боркевич, Рыдыгер** (Wyznaczanie termicznego wskaźnika pracy wanien szklarskich. Borkiewicz Jerzy, Rydygier Stanisław), Szklo i ceram., 1957, 8, № 6, 156—162 (польск.)

Величина топливного к. п. д. не определяет производительности тепловой установки (ТУ); оценку работы ТУ следует производить только на основании теплового баланса, составление которого, однако, весьма затруднительно. Предлагается простой и быстрый способ оценки, разработанный Британским институтом нормализации и основанный на знании так называемого теплового показателя (ТП) работы печи. Приводится ф-ла ТП применительно к польским производственным условиям. Ф-ла имеет вид: $Q = (G/K - CW)/M$ 86 400, где Q — ТП в *ккал/м²сек*; G — общее кол-во тепла, расходуемого за сутки; W — вес стекла в *т*, вырабатываемого за сутки; C — поправочный коэф., учитывающий процентное содержание боя в шихте; M — общая приведенная площадь зеркала стекла в *м²*; K — поправочный коэф. на т-ру. Поправочные коэф. K и C и величины M находятся по след. таблицам. В качестве иллюстрации решаются числовые примеры для двух- и однозонной печей. Дополнительно рассматривается влияние возраста печи на рост теплопотерь через стены и предлагается ф-ла Гоулда в виде: $Q = Q_0(1 + at)$, где Q — *ТП* при нулевом возрасте печи; t — возраст печи в неделях, a — коэф., учитывающий влияние факторов, вызывающих «старение» печи; к последним относятся: рабочая т-ра, варочная площадь, тип огнеупоров и кладки, глубина бассейна и содержание Fe_2O_3 в стекле. Дается таблица классификации работы ванн для варки бесцветного стекла. Указываются преимущества и недостатки описываемого способа оценки работы печи. В. Роговцев

65162. **Вопросы экономии топлива в стекловаренных печах. Койл** (Studies of fuel savings in glass melting furnaces. Coyle Thomas P.), Glass Ind., 1957, 38, № 6, 325—327, 342 (англ.)

Экономия топлива (природный газ, мазут) достигается, прежде всего при правильном, обеспечивающем миним. потери тепла, выборе огнеупоров для различных частей печи. Для стен и дна последней целесообразно применять комбинированную футеровку, помещая формованные холодным способом огнеупоры сзади электроплавленных, выставляемых внутрь, к стекломассе. Приводятся виды такой футеровки в разных сечениях эксперим. (19,3 *м²*) печи. Экономия топлива зависит также от насадки регенератора; рекомендуется употреблять насадку с вертикальными каналами большого сечения, дающими малое гидравлич. сопротивление и достаточную поверхность теплообмена; при этом верхние ряды насадки лучше всего выполнять из основного огнеупора, а нижние — из сверхогнеупорного кирпича с т. пл. 1745—1760°. Предлагаются данные кладок пяти опытных насадок и указывается, что теоретич. объем насадки, выраженный в *м³*, примерно в 24 раза более площади варки, выраженной в *м²*. Экономию топлива, а вместе с тем и уменьшение расхода его на холостой ход печи, определяют рациональным использованием алюминиевых экранов, позволяющих эффективно регулировать т-ру в пространстве, окружающем печь. Термоизоляция печи, как правило, не приводит к существенному сбережению топлива. Отмечается, что при умелом размещении огнеупоров и удачном выборе насадки сэкономлено в эксперим. печи ~ 18% топлива. В. Роговцев

65163. **Газонепроницаемые обмазки — средство повышения эффективности работы стекловаренных печей. Гинзбург Д. Б., Матвеев М. А.**, Сб. науч. работ по химии и технол. силикатов, М., Промстройиздат, 1956, 356—364

Исследования показали, что уплотнительная обмазка на основе жидкого стекла (ОЖ-4), содержащая пылевидный асбест, мелко- и грубодисперсный песок, каменноугольный пек и кремнефтористый натрий, может быть использована в тяжелых эксплуатационных условиях. Уплотнительная обмазка на основе каустич. магнезита (ОМ-3), содержащая пылевидный асбест, мелкодисперсный песок и каменноугольный пек, при затворении смеси оптимальным р-ром $MgCl_2$ также может быть в качестве уплотнительной обмазки в тех же условиях. Из резюме авторов

65164. **Сравнительные эксперименты по сжиганию топлива в стекловаренных печах. Джэк, Ричардсон** (Comparative fuel trials of two glass melting furnaces. Jack H. R. S., Richardson D. A.), Fuel Efficiency, 1957, 5, № 2, 75—76; Glass, 1957, 34, № 4, 157—162; № 5, 209—214; № 6, 257—262 (англ.)
См. РЖХим, 1958, 22177

65165. Некоторые технические соображения о производстве листового стекла способом вытягивания. Лонг (Einige technische Gesichtspunkte zur Herstellung von Tafelglas nach dem Ziehverfahren. Long Bernard), Glastechn. Ber., 1957, 30, № 7, 288—291 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассматриваются отдельные технич. вопросы, связанные с выработкой листового стекла способом вытягивания: образование пузырей в ванне после осветления стекла; неровность поверхности листа вследствие неравномерного распределения т-ры в ванне; увеличение скорости вытягивания листового стекла определенной толщины. Основной причиной образования пузырей в стекле после его осветления является соприкосновение стекломассы с огнеупорным материалом при дополнительном охлаждении перед вытягиванием на ~ 200° для повышения вязкости стекла до $10^4 - 10^5$ *пуаз*. Опыты по замене одних огнеупоров другими не дали заметного улучшения. В данном случае вопрос осложняется тем, что структура огнеупоров, распределение в них пор и загрязнений и характер кристаллич. строения изменяются в широких пределах. Для устранения пузырей предлагается изменить направление потока стекломассы после осветления и устроить приспособления для выпуска из печи пузырчатого стекла. Пороки поверхности листа рекомендуется устранять более равномерным распределением т-ры стекломассы в ванне. Увеличения скорости вытягивания стеклянной ленты следует добиваться путем рационального охлаждения «луковицы» и поверхности стекла вблизи нее. С. Иофе

65166. Проблема улучшения производства листового стекла. Краузе, Мейер (Zagadnienie polepszenia produkcji szkła płaskiego. Krauze Z., Mejer L.), Szkło i ceram., 1957, 8, № 2, 38—41 (польск.)

Рассматриваются вопросы произ-ва зеркального стекла непрерывным способом и возможности улучшения технологии варки и выработки оконного стекла в Польше на основе использования опыта чехословацких стекольных з-дов. В отношении ванных печей для произ-ва зеркального стекла указывается, что хорошие результаты получены при использовании в стекломассе заградительных лодок, а в газовой среде — арки, понижающей т-ру стекломассы в студочной части более чем на 100°. Засыпочный карман в такой печи должен иметь возможно большую ширину по отношению к ширине печи и выдаваться на 1,2—1,8 *м*, он должен быть на ²/₃ перекрыт. Такая конструкция засыпочного кармана благодаря предварительному спеканию шихты ускоряет процесс варки на 5—6%. Указывается на необходимость унификации конструкций печей и составов шихт и нормализацию работы машин для вертикального вытягивания. Оптимальная скорость вытягивания принимается за 75 *м/час* при толщине 2 *мм* (19,5% щелочей и 4% MgO); максим. т-ра варки 1450° С; добавка стеклобоя 22—26%. На конференции польских и чешских специалистов по листовому стеклу приняты рекомендации по следующим вопросам: стабилизация работы ванных печей и теплового режима, составление шихты, стабилизация режима выработки стекломассы, вентиляция и изоляция ванных печей, сокращение расхода топлива, улучшение качества стекла при одновременном повышении съема. Е. Глиндзич

65167. Безосколочное стекло в прошлом, настоящем и будущем. Уэйн (Safety glass — yesterday, today and tomorrow. Waine A. C.), J. Soc. Glass Technol., 1956, 40, № 196, 78N—83N (англ.)

В начале 30-х годов стали применять ацетилцеллюлозу в качестве прокладки в безосколочном стекле (БС). Основным недостатком ацетилцеллюлозы является то, что ее трудно приклеивать прочно и равномерно к стеклу; кроме того, она очень чувствительна к влаге, под действием которой становится непрозрачной, а ниже т-ры замерзания делается хрупкой. За 1—2 года перед войной в США разработан новый материал для прокладки БС — поливинилбутираль, отличающийся тем, что при нагревании под давлением он легко приклеивается к стеклу, нехрупок при —18°, обладает удлинением в 400% и пределом прочности на растяжение 210 *кг/см²*; он поставляется для автопромышленности в рулонах шириной по 1524 *мм* и толщиной 0,38 *мм*; перед употреблением он высушивается до 0,2% содержания влаги и затем разрезается и собирается в помещении с кондиционированным воздухом и относительной влажностью ⩽ 30%. Собранный лист стекла с прокладкой из поливинилбутираля помещается в автоклав, где он выдерживается под давл. 6,3—7 *кг/см²* при 115—120°. Описываются другие виды БС: закаленное (плоское, криволинейное и с промежуточной прокладкой), пуленепробиваемое стекло. В связи с увеличением скорости самолетов к БС предъявляется ряд требований, в первую очередь, по повышению теплостойкости стекла и пленки до 250° и применению стекла с низким коэф. расширения. С. Иофе

65168. Реконструкция производства гнутого стекла. Давинич (Rekonstrukcija pogona za savijanje stakla. Davinić Miodrag), Tehnika, 1957, 12, № 11, Hem. ind., 11, № 11, 174—176 (сербо-хорв.; рез. нем.)

В произ-ве гнутого стекла применявшийся для отопления печи светильный газ заменен генераторным газом, причем получалось гнутое стекло очень хорошего качества. В связи с этой заменой снизилась стоимость 1 *м²* гнутого стекла на 10,6 динара, а уд. вес топлива в общей стоимости изделия снизился с 67,3 до 25,9%. С. Иофе

65169. К вопросу о производстве легких бутылок. Станек (Příspěvek k problému výroby lehkých láhví. Staněk Jaroslav), Sklář a keramik, 1957, 7, № 11, 342—343 (чешск.)

Целью произ-ва легких бутылок (Б) являются экономия сырья, ускорение процесса произ-ва, уменьшение расходов на перевозку. При произ-ве легких Б следует исключить фигурные Б (граненые и спец. форм) и ввести так называемое «хальмованное дно», когда нижняя часть Б на определенном расстоянии от дна (~35 *мм*) постепенно переходит в конус. Это повышает прочность на внутреннее давление и температуроустойчивость Б. Применение легких Б снижает бой при мойке, наполнении и упаковке. Установлено, что при испытании на удар получается больше всего боя у бутылок с радиусом у дна 6 *мм*, меньше у Б с радиусом 9 *мм* и меньше всего у Б с «хальмованным» дном. Рассматриваются вопросы пастеризации и соотношения величин свободного пространства, термич. удара и давления. При произ-ве легких Б необходимо обратить внимание на тщательное изготовление и содержание форм, а также следует выбрать подходящую форму изделия, тщательно отрегулировать фидер и поддерживать в особенности постоянными т-ру и уровень стекломассы.

О. Брыкин

65170. Возможности производства и применения тарного, прессованного и технического стекла. Хабуш (Mogućnost proizvodnje i potrošnje ambalažnog, trgovačkog, presovanog i techničkog stakla. Habuš Milivoj), Kemija u industriji, 1957, 6, № 4, N11—N13 (сербо-хорв.; рез. нем.)

Произ-во стекла в Югославии в настоящее время в 4 раза превышает уровень 1939 г. Такое увеличение продукции, вызванное автоматизацией производственных процессов, привело к образованию значительных

запасов стекла. В результате роста производительности труда в стекольной пром-сти и введении автоматич. и полуавтоматич. установок существенно увеличился экспорт стеклянных изделий. Однако современное состояние стекольной пром-сти характеризуется завышенными запасами готовой продукции. Выход из такого положения заключается в расширенном потреблении тарного стекла для пищевой пром-сти, в расширении экспорта, в стандартизации изделий и снижении цен. Л. Седов

65171. Усовершенствование отделки стекла улучшает его качество и повышает производительность. Стюарт (Finish reforming aids production, glassware quality. Stewart Charles T.), Ceramic Ind., 1957, 68, № 6, 104, 146 (англ.)

Описываются аппаратура и приспособления для улучшения процесса огневой полировки выдувных и прессованых стаканов. Механизация этого процесса, включая подачу, транспортировку и съем изделий, а также тщательное регулирование пламени, позволили повысить производительность на 30% и выход годной продукции на 20%. С. Иофе

65172. Стекла, пропускающие инфракрасные лучи. Крейдл, Уэйдел, Хафнер (Infrared transmitting glasses. Kreidl N. J., Weidel R. A., Hafner H. C.), J. Opt. Soc. America, 1957, 47, № 6, 567—568 (англ.)

Описаны оптич. и физ. свойства 4 типов стекол, пропускающих ИК-лучи, изготовленных по заданию артиллерийского и авиационного управлений США. Одно из этих стекол является кальциево-алюмосиликатным. Приведены сравнительные данные этого стекла с показателями оптич. крона и флинта (модуль Юнга, прочность на удар, прочность на растяжение при постоянной скорости нагружения, скорость разрушения (*м/сек*), плотность, коэф. расширения, твердость). С. Иофе

65173. Стекла типа пирекс. Вольф (Skla typu pyrex. Volf M. B.), Sklář a keramik, 1957, 7, № 10, 287—293 (чешск.)

Обзор стекол типа пирекс, производимых в США, Германии, Англии, СССР, Чехословакии и других странах. Приведены составы стекол и их физ. и хим. свойства (термич. расширение, теплопроводность, вязкость, диэлектрич. проницаемость и диэлектрич. потери, механич. прочность, хим. стойкость и др.). Библ. 60 назв. Л. Седов

65174. Стекла для спайки. Кнапп (Die Lötgläser. Knapp Oscar), Silikattechnik, 1958, 9, № 4, 153—155 (нем.; рез. русск., англ.)

Рассматриваются стекла с низкой т-рой размягчения, при помощи которых можно спаивать стеклянные части электронных ламп. Необходимо соблюдать значение вязкости стекол при т-рах ниже точки размягчения в пределах $10^4 - 10^6$ *пуаз*. Библ. 8 назв. Из резюме автора

65175. Получение гидросиликатного растворимого стекла по методу паровой гидратации стекловидных щелочных силикатов. Матвеев М. А., Сб. научн. работ по химии и технол. силикатов. М., Промстройиздат, 1956, 344—355

Метод паровой гидратации стекловидных щел. силикатов дает возможность получить щел. гидросиликаты высокой степени гидратации. Степень гидратации с увеличением времени гидратации возрастает (при увеличении времени с 3 до 5 час., степень гидратации силиката увеличивается в 2 раза). Растворимость стекловидных щел. силикатов, гидратированных паром, растет также с увеличением времени гидратации. Из резюме автора

65176. Применение силиконов в стекольной промышленности. Ришар (Les emplois des silicones dans l'industrie du verre. Richard Antoine), Verres et réfract., 1957, 11, № 4, 218—222 (франц.)

Описывается применение кремнийорганич. соединений (КОС) — силиконов в стекольной пром-сти в качестве смазочных материалов, а также для защиты поверхности стекла от механич. повреждений, для ее гидрофобизации и для отделки стекловолокна и стеклянных тканей. Применение КОС для смазки стекольных форм, ножниц, фидеров и т. п. дает ряд преимуществ: устраняются пары масла и дым, что оздоровляет атмосферу в цехе; сокращаются расходы на очистку форм, улучшается качество и повышается выпуск продукции. Для этой цели применяются эмульсии конц-ией ~ 35%, которые разбавляются перед употреблением с 50—80 ч. воды. В качестве гидрофобных материалов КОС повышают хим. устойчивость стекла и его теплостойкость. Особенно большое значение имеет гидрофобизация для таких изделий, как изоляторы и бутылки. Приведены сравнительные данные о бое и браке бутылок, обработанных КОС и сернистым ангидридом. Показаны преимущества, получаемые при аппретуре стекловолокнистых материалов (нитей и тканей) КОС, в особенности для изготовления стеклопластиков. С. Иофе

65177. Конференция аналитиков стекольного производства в Теплицах. Смрчек (Konference sklářských analytiků v Teplicích. Smrček), Sklář a keramik, 1957, 7, № 8, 246—249 (чешск.)

На конференции обсуждался вопрос о путях развития хим. анализа стекла. Классич. методы наиболее точны при проведении сложных анализов, однако они непригодны для ускоренного контроля производственного процесса. В последнее время все возрастающее значение приобретают новые методы анализа стекла и силикатов, а именно колориметрия (успешно используемая для определения Fe_2O_3, MgO, Ti, K, Co, Ni, Cr и As); комплексометрия — способ, позволяющий определять содержание Ca, Mg и Ca суммарно, Al и Fe; применение ионообменных смол, обеспечивающее изящный, быстрый и достаточно точный анализ. Для анализа щел. и щел.-зем. элементов можно с успехом пользоваться пирофотометрией. Отмечается также возможность использования полярографии, электрометрич. титрования и нефелометрии. Л. Седов

65178. 4-й Международный конгресс по стеклу в Париже. Китайгородский И. И., Стекло и керамика, 1956, № 10, 7—9

65179. Влияние карбонатов щелочных металлов на свойства грунтовых эмалей. Беляев Г. И., Стекло и керамика, 1958, № 3, 33—37

Изучалось влияние на некоторые свойства грунтовых эмалей небольших добавок в эмалевый шликер и в шихту карбонатов Li, Na, K. Составы грунтовых фритт № 18 и № 35Т приведены в таблице. Интенсивность окисления стали во время обжига грунта определялась по увеличению веса образца при т-ре 850°. Установлено, что добавки Li_2CO_3 не влияют на окисление стали под грунтовым покрытием. Бура, Li_2CO_3, Na_2CO_3 улучшают смачивание стали грунтовым расплавом. Li_2CO_3, Na_2CO_3, бура улучшают растекаемость эмалевого расплава по стали. Введение Li_2O в шихту снижает т-ру варки фритты и позволяет снизить на 30—40° т-ру обжига грунтовой эмали на изделиях. С понижением основности и уменьшением ионного радиуса щел. металлов возрастает положительное влияние их окислов на смачивание и текучесть; уменьшается интенсивность окисления стали под эмалевым покрытием. И. Михайлова

65180. Приготовление разноцветной стеклянной глазури и ее применение. Мэн Кэ-син, Чжуню цигун-е, 1957, № 22, 24—25 (кит.)

Описывается технология приготовления глазури чер-

ного, белого, голубого, зеленого и желтого цветов. Приведены составы. Особое внимание уделяется вопросам гранулометрии, хим. чистоте сырых материалов, содержанию Fe. Глазури применяются для росписи по стеклу. Описана техника пользования глазурью для росписи. И. Михайлова

65181. **Эмалированные изделия в строительстве.** Меркер (Email im Bauwesen. Märker Rudolf), Glas-Email-Keramo-Technik, 1958, 9, № 4, 119—122 (нем.; рез. англ., франц.)

65182 П. **Процесс получения фриттованной окиси бериллия** (Procédé d'obtention d'oxyde de béryllium fritté) [Commissariat à l'Energie Atomique]. Франц. пат. 1129566, 23.01.57

Известные способы получения фриттованного Be (ФБ) из $Be(OH)_2$ и сульфата Be связаны с большими потерями и не обеспечивают требуемой чистоты ФБ. Предлагается способ, позволяющий получать высококачественный ФБ, приближающийся по плотности к теоретич. Этот процесс характеризуется тем, что к готовой к фриттованию BeO, в основном β-модификации, добавляется минер. к-та или соответствующая соль Be. Примеры. 1) 275 *кг* осажденной отфильтрованной и влажной $Be(OH)_2$, содержащей 95% BeO в виде β-модификации, смешиваются с 37,5 *кг* сульфата Be; полученная смесь раскладывается на поду печи, сушится и обжигается при 1000°; потеря при прокаливании составляет несколько больше 1%. При наличии кальцинированной BeO можно добавить ~ 1% кислотного иона в виде соли Be. Полученный таким путем продукт фриттуется при т-ре 1780° и давл. 170 *кг/см²* в течение 2 час.; уд. вес фритты 2,95. 2) 164 *кг* $Be(OH)_2$, содержащей 80% BeO в виде β-модификации и 20% α-модификации, смешивают со 100 *кг* 37,5%-ного р-ра сульфата Be; полученная смесь подвергается непрерывной сушке и обжигается. 3) 250 *кг* $Be(OH)_2$ в виде β-модификации смешивают со 160 *кг* 14%-ного р-ра $BeCl_2$ и полученную смесь сушат, обжигают и фриттуют. С. Иофе

65183 П. **Ванная печь для варки стекла.** Еккель (Wannenofen zum Schmelzen von Glas. Jaeckel Georg). Пат. ФРГ 966208, 18.07.57

Предлагается поверхность внутренней стенки ванной печи выполнять в виде прямых граней и продольных ребер, чем достигается рассеивание падающих на нее тепловых лучей. Материал для стенок печи подбирается с высоким коэф. отражения тепловых лучей и покрыт отражательной краской. Заранее заготовленный элемент стенки печи, снабженный холодильниками, может быть погружен в действующую печь для проверки как расхода тепла, так и условий для конструирования новой ванной печи. В. Кречмар

65184 П. **Производство стеклянных изделий постоянной толщины.** Бобенрит (Procédé de fabrication de produits en verre d'épaisseur constante. Bobenrieth Albert). Франц. пат. 1120597, 9.07.56

Предлагается способ получения труб, листов и плит с очень небольшими допусками по толщине путем использования для этой цели тонких стеклянных тканей (толщиной 0,05 *мм*), наматываемых на металлич. оправку или плиту и нагреваемых затем в печи при 900° для их сплавления в сплошную массу. С. Иофе

65185 П. **Масса для полировальников оптического стекла.** Войцеховский (Masa do polerowania szkla optycznego. Wojciechowski Piotr) [Rzeszowskie Zaklady Przemyslu Terenowego]. Польск. пат. 38816, 10.05.56

Предметом изобретения является масса для полировальников оптич. стекла, обладающая высокой устойчивостью к теплосмене, в результате чего процесс полировки можно ускорить, причем поверхность полированного стекла имеет значительно меньше случайных царапин, чем при использовании смоляных полировальников. Масса приготовляется путем сплавления воска и канифоли приблизительно в весовом соотношении 1 : 1 с небольшой добавкой растительного или минер. масла и крокуса в кол-ве 5—10%. Е. Глиндзич

65186 П. **Формованные изделия из армированных стеклопластиков на неорганических связующих.** Слейтер (Reinforced inorganic molded products. Slayter Games) [Owens-Corning Fiberglas Corp.]. Пат. США 2781274, 12.02.57

До настоящего времени конструкционные формованные детали изготавливались преимущественно из масс, содержащих в качестве связующего в-ва органич. смолы, придающие массе необходимую для формования пластичность. Детали из таких масс обладают относительно низкой теплостойкостью и не выдерживают непосредственного воздействия пламени. Попытки создания неорганич. формующихся масс повышенной теплостойкости до сих пор не удавались, ввиду недостаточной их прочности, а при введении армирующих наполнителей они теряли свою пластичность и формовочные свойства. Патентуется неорганич. масса и способ изготовления из нее изделий методом формования в нагретом состоянии под давлением. Масса состоит в основном из MgO и $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, взятых в соотношении (мол.) 1—9 к 1 (предпочтительно 2—5 к 1), 2—12 вес.% воды (предпочтительно 2—7%) и 3—15 вес.% стекловолокна (предпочтительно 5—10%); длина волокон 3—50 *мм*; волокна могут быть покрыты алкидной смолой. Для улучшения внешнего вида отформованных изделий в состав массы можно вводить до 20 вес.% древесного волокнистого наполнителя. В состав массы могут также вводиться различные наполнители в виде диатомовой земли, мраморной пыли, асбестовой мелочи и т. п. Формование изделий из таких масс осуществляется в соответствующих формах вскоре после введения в массу воды при 71—93° и давл. 70—350 *кг/см²* с выдержкой 2—10 мин. Приведены рецепты формовочных масс. В. Злочевский

65187 П. **Производство стеклянного шнура.** Моррисон (Twine. Morrison Albert R.) [Owens-Corning Fiberglas Corp.]. Пат. США 2775860, 1.01.57

Предлагается способ непрерывного произ-ва упаковочного шпагата и шнура из стеклянного волокна. При меньшей толщине, чем шнуры из органич. волокон, стеклянные шнуры обладают значительно большей прочностью на растяжение и особенно крепостью в узлах. Стеклянный шнур изготовляется из прядей непрерывного стекловолокна, пропитываемых композицией, состоящей из смеси 1—2 вес. ч. твердой смолы и 4—1 ч. синтетич. эластомера, взятого из группы сополимеров бутадиена и стирола, бутадиена и акрилонитрила и их сочетаний. Прошедшие через пропиточную ванну пряди пропускаются через отжимные вальцы, затем подсушиваются ИК-лампами и скручиваются в шнур, наматываемый на катушку. Приведено 5 примеров изготовления стеклянного шнура с различной рецептурой связующих и описаны свойства этих шнуров. С. Иофе

65188 П. **Способ формования стеклянных волокон и их собирание в маты.** Слейтер (Method for forming and collecting fibers. Slayter Games) [Owens-Corning Fiberglas Corp.]. Пат. США 2753598, 10.07.56

Предлагается способ получения штапельного стеклянного волокна и образования из него стекломатов, отличающийся тем, что из печи вытягиваются через ряд фильеров непрерывные нити, проходящие через ролики и другие направляющие приспособления; затем

перпендикулярно этим нитям направляются струи горячего газа, раздувающие нити в отдельные волокна, попадающие на вращающийся барабан с перфорированной поверхностью. На одной части этого барабана волокна удерживаются при помощи вакуума, с другой же части барабана волокна снимаются и подаются на конвейерную ленту, где они укладываются в стекломаты. В момент передачи волокон с барабана на конвейерную ленту на них наносится замасливатель при помощи пульверизатора. При данном способе предотвращается образование скоплений волокон и их приклеивание к стенкам камеры. С. Иофе

65189 П. Усовершенствованный способ удаления замасливателя со стеклянных волокон и тканей. Браун, Тейлор (Improvements in the desizing of glass fibres and fabrics. Brown Brindley Jack, Taylor Bert) [Fothergill and Harvey Ltd]. Англ. пат. 744424, 8.02.56

Эмульсии или замасливатели (З), применяемые в произ-ве стеклянного волокна (СВ), обычно содержат в качестве основных компонентов смолы, крахмалы и эмульгированные смазочные масла. В непрерывном СВ содержание З составляет обычно 1—2% от веса СВ, в штапельном СВ 4—6%. Для удаления З применяют один из следующих методов: обработка р-рителями; обработка водн. или другими р-рами, содержащими мыла или моющие в-ва; термич. обработка при т-рах до 510° бобин с пряжей или рулонов со стеклянной тканью. Указывая на недостатки каждого из этих методов, авторы предлагают процесс удаления З, который осуществляется в 2 стадии: 1) углеродистые компоненты эмульсии удаляются посредством водн. или других р-ров, содержащих моющие средства или мыла, и после отмывки до очень малого остатка эмульсии пряжа или ткань высушивается; 2) этот высушенный материал выдерживается при 200—290° в течение более короткого периода времени, чем при удалении З методом термич. обработки, причем остаток эмульсии или летучие в-ва удаляются до содержания ~ 0,1% от веса СВ. После первой стадии обработки остается ~ 0,3% от веса СВ, а процесс последующей термич. обработки может быть сокращен до 5 мин. Приведены примеры, иллюстрирующие предложенный метод удаления З из стеклянных тканей. С. Иофе

65190 П. Изделие из минерального волокна. Парк (Mineral fiber product. Park Arthur D.) [Armstrong Cork Co.]. Пат. США 2773764, 11.12.56

Предметом изобретения является способ изготовления звукопоглощающей панели из минер. волокна. Исходным материалом является шлам, состоящий из минер. шерсти, крахмального связующего, минер. наполнителя и водостойкого замасливающего материала. Из этого шлама изготовляется мат требуемой толщины; после удаления воды мат проходит через нагревательную камеру для активирования связующего и для сушки. При этом получают обычно панель размером 305 × 305 *мм*, толщиной 21—25,4 *мм*. Содержание крахмального связующего составляет 0,4—4,0%. Приведены различные составы отдельных типов панелей и описаны их свойства (плотность, модуль упругости, истираемость, усадка). С. Иофе

65191 П. Производство комбинированной асбостеклянной пряжи. Новак (Production of composite glass and asbestos yarn. Novak Izador J.) [Raybestos-Manhattan, Inc.]. Пат. США 2778763, 22.01.57

Предлагается способ получения гладкой, однородной по диаметру пряжи из стеклянных и асбестовых волокон, состоящей из большого кол-ва непрерывных стеклянных волокон, покрытых и заполненных в промежутках между последними сухим остатком жидкой коллоидальной дисперсии из элементарных волокон хризотилового асбеста диам. 0,02—0,05 μ. На вытягиваемые из фильеров стеклянные волокна наносится при помощи вращающегося валика, погруженного в ванну, 1%-ная дисперсия коллоидального асбеста, состоящая из 985 вес. ч. воды, 5 ч. аэрозоля ОТ и 10 ч. тонкоизмельченного, предварительно специально подготовленного асбестового волокна. Содержание асбеста в комбинированной пряже может составлять 5—85%. Диаметр стеклянных волокон равен 10—1 μ; значительно меньший диаметр асбестового волокна обеспечивает хорошее покрытие стеклянных волокон и заполнение капилляров между ними. Вместо воды для приготовления дисперсии может применяться толуол; в последнюю можно также вводить различные замасливатели, клеи, красители и наполнители. Асбостеклянная пряжа (АП) обладает большей гибкостью, чем стеклянная. Т-ра расплавления АП значительно выше, чем т-ра расплавления пряжи из чистого стекловолокна, которая полностью сплавляется при 870°; АП 50 : 50 совершенно не изменяется при этой т-ре. Предлагаемый метод может также применяться для получения АП из штапельного стекловолокна. С. Иофе

65192 П. Производство эмалированный посуды. Косима Масатэру, Косима Тэрухиса, Косима Тору. Японск. пат. 4691, 18.06.56

Тщательно шлифуют поверхность металлич. посуды (железной, чугунной или стальной), затем на некоторое время помещают ее в смешанный р-р, состоящий из водн. р-ра солей меди или солей хромовой к-ты, напр. K_2CrO_4, и соответствующего восстановителя, вступающего в р-цию с этими солями, напр. $H_2S_2O_4$ и ее соли или же $Na_2S_2O_3$. Затем тщательно промывают водой, просушивают на воздухе или путем принудительного подогрева и покрывают непосредственно покровным слоем эмали или стеклянным порошком и прокаливают в печи. Пример. В смешанный водн. р-р, состоящий из 3% $CuSO_4$, 4% $Na_2S_2O_3$ и 93% воды, на 3—5 мин. помещают железную (чугунную или стальную) посуду с тщательно отшлифованной поверхностью, затем вынимают ее, промывают водой, просушивают на воздухе или путем подогрева до т-ры 800°, после этого наносят на поверхность посуды покровный слой эмали и прокаливают. В. Зломанов

65193 П. Фритта, применяемая для восстановления эмали на железной посуде. Такэи Такэси, Нагасака Хидэо, Танака Тибуми [Кабусики кайся кагаку кэнкюсё]. Японск. пат. 3132, 26.04.56

Берется фритта следующего состава (в %): SiO_2 53,5, Al_2O_3 8,4, B_2O_3 3,4, Na_2O 2,8, K_2O 4,9, Li_2O 8,7, CaF_2 5,4 и ZrO_2 12,9. Такая фритта в расплавленном состоянии обладает сравнительно низкой вязкостью и наносится на железную посуду или на те места, где повреждена эмаль, путем распыления в расплавленном состоянии в виде тонкой пленки. Фритта обладает хорошей эластичностью и после охлаждения не дает трещин. В. Зломанов

См. также: Кристаллизация нефелина из промышл. стекол 63594. Облучение боросиликатного стекла нейтронами 63623. Определение Al в стекле 64193. Автоматизация произ-ва бутылок 64756

Вяжущие вещества. Бетоны и другие силикатные строительные материалы

Редакторы *Ю. М. Бутт, А. С. Пантелеев*

65194. Промышленность вяжущих материалов в текущем пятилетнем плане и перспективы ее дальнейшего развития.— (Rozwój przemysłu materiałów wiążących w obecnym Planie Pięcioletnim i jego dalsze perspektywy.—), Cement. Wapno. Gips, 1958, 14, № 1, 1—9 (польск.)

65195. **Силикатные изделия на негашеной извести с добавкой суглинка. Певзнер Э. Д., Демченко А. Я.,** Сб. научн. работ. Н.-и. ин-т стройматериалов. БССР, 1957, вып. 6, 83—100

Сообщается, что в г. Минске строится з-д автоклавных силикатных изделий, на котором будут производиться силикатный кирпич на основе суглинков и крупные силикатные блоки на привозном кварцевом песке. В связи с этим были выполнены исследования о возможности применения минских суглинков для изготовления крупных силикатных блоков на негашеной извести. Лабор. исследования проводились на образцах 7 × 7 × 7 *см*. Кубы готовились путем вибрации увлажненной смеси. Изучалось влияние времени вибрации, кол-ва воды затворения, содержания активной CaO в массе, тонины помола суглинка, замедлителей гашения и режима запаривания на свойства изделий. Установлено, что при применении только одного суглинка с обычным расходом извести (7% активной CaO) возможно изготовление силикатных изделий марок 100—150 с об. в. ~ 1500 *кг/м³*. При применении запаривания можно получить изделия марок 200—500. Об. вес. при этом 1500—1900 *кг/м³*. Полученные изделия полностью морозостойки. М. Степанова

65196. **Пеносиликат из лессовидных суглинков. Нагорный А. И., Борисов А. М.,** Тр. Ин-та стр-ва и стройматериалов АН КазССР, 1958, **1**, 28—41

Исследована возможность применения лессовидных суглинков для изготовления пеносиликатных материалов. В качестве исходных компонентов были использованы алма-атинские лессовидные суглинки (85, 80, 75%) и известь (15, 20, 25%), полученная после обжига известняков. В результате исследования процесса образования пеносиликатных масс установлено, что введение в смолосапониновую эмульсию небольшого кол-ва тонкомолотых добавок золы ТЭЦ, двуводного гипса и микропорита или пеносиликата (отходы) стабилизирует пену и придает ей способность сохранять в течение многих часов стойкость и прочность, необходимую при протекании процесса схватывания пеносиликатных масс со слабовыраженным гидратационным твердением. Из известняков, содержащих равномерно распределенные примеси железистых кварцево-глинистых минералов в кол-ве свыше 3%, возможно путем обжига до 1200° получение извести с замедленной скоростью гидратации. Для высококальциевых сортов извести снижение т-ры и скорости гидратации достигается применением замедлителей — тонкомолотого гипса и 0,3% р-ра ССБ. Установлены режимы автоклавирования, обеспечивающие получение качеств. пеносиликатных материалов. Полученные положительные результаты применения лессовидных суглинков взамен кварцевого песка открывает перспективу их использования для пеносиликатного произ-ва. Г. Масленникова

65197. **Гашение доломитизированной извести под давлением. Уэбб, Самисон** (Pressure hydration of dolomitic lime. Webb T. L., Sampson V.), S. Afric. Industr. Chemist, 1957, **11**, № 10, 198—206 (англ.; рез. африк.)

Изучалось влияние режима обжига и гашения доломитизированной извести на изменение ее объема при твердении. Образцы нормально обожженной и пережженной извести с различным содержанием CaO и MgO подвергали автоклавированию под давл. 1,4—2,1 *ати* в течение 15—120 мин. На основании лабор. исследований выбран режим гашения и создана опытная установка. На ней можно получать гашеную доломитизированную известь для строительных целей из пережженной и мягко обожженной быстро гасящейся извести. И. Смирнова

65198. **Свойства магнезита тальского месторождения. Бережной А. С.** В сб.: Методы исслед. минеральн. сырья. М., Госгеолтехиздат, 1957, 122—129

65199. **Келецкая область как сырьевая база для промышленности вяжущих материалов. Жак** (Region kielecki jako bąza surowcow przemysłu materiałów wiążących. Żak Czesław), Cement. Wapno. Gips, 1958, **14**, № 2, 30—33 (польск.)

Описываются расположение в Келецкой области богатые залежи высококачественных известняков и гипсового камня, являющихся сырьем для произ-ва цемента, извести и гипса. Б. Левман

65200. **О строительном гипсе и ангидритовых вяжущих. Андерс** (Über Baugipse und Anhydritbinder. Anders Heinz), Ziegelindustrie, 1958, **11**, № 5, 118 (нем.)

Описаны кратко характеристики гипса и ангидрита.

65201. **Современное состояние цементной промышленности в США. Клаусен** (Der heutige Stand der Zement-Industrie in Nordamerika. Clausen C. F.), Beton, 1958, **8**, № 2, 47—51 (нем.; рез. англ., франц.)

65202. **Новый цементный завод в Западной Луизиане, США. Мештер** (Built for expansion. Meschter Elwood), Rock Prod., 1958, **61**, № 3, 100—105, 132 (англ.)

Фирмой Lone Star построен новый цементный з-д мокрого способа произ-ва в Лейк Чарлз (Зап. Луизиана). З-д оборудован 2 вращающимися печами 3,4 × 120 *м*, работающими на природном газе. В качестве основного сырья используется ракушечник, добываемый со дна Мексиканского залива. Мощность действующих печей 340 тыс. *т* клинкера в год. В дальнейшем намечается установить еще 4 печи. Все комплектующее оборудование за исключением цементных силосов установлено в расчете на 6-печный з-д. Б. Левман

65203. **Новый цементный завод в Канаде. Ле-Бурде** (Lake Ontario portland cement plant. Le Bourdais Eric), Roads and Engng Constr., 1958, **96**, № 2, 124, 126, 140, 142 (англ.)

Описывается новый з-д фирмы Lake Ontario в Пиктоне (Канада) мощностью 280 тыс. *т* цемента в год. З-д оборудован 2 вращающимися печами 3,3 × 112 *м*, работающими по сухому способу. В строительстве з-да широко применен железобетон. Б. Левман

65204. **Новый цементный завод в провинции Онтарио, Канада. Линдси** (Cement company aids Ontario's booming economy. Lindsay George C.), Rock Prod., 1958, **61**, № 2, 94—99, 162, 164 (англ.)

Вступил в строй новый цементный з-д в Кларксоне, провинция Онтарио, являющийся самым современным предприятием в Канаде. З-д работает по мокрому способу. Производительность его при двух вращающихся печах 3,9/3, 4/3,9 × 127 *м* 510 тыс. *т* цемента в год. Топливом служит уголь. Уловленная пыль возвращается в печь через форсунку вместе с топливом. На з-де широко применяется автоматика. Б. Левман

65205. **О возможности строительства цементных заводов в Перу. Бенсус** (Consideraciones generales para la instalacion de fabricas de cemento en el Peru. Bensus R. Alberto), Mineria, 1957, 6, № 21, 155—158 (исп.)

65206. **Повторный помол вяжущих веществ. Аммерман** (Ehitussideainete järeljahvatus. Ammermann A.), Tehnika ja tootmine, 1957, № 8, 9—13 (эст.)

65207. **Минерализующее действие фторапатита на клинкер портланд-цемента. Войкеску, Динеску** (Acţiunea de mineralizator şi fondant a fluorapatitei la cimentul portland. Voichescu P., Dinescu A.), Bul. Inst. politehn. Bucureşti, 1956, **18**, № 3—4, 231—243 (рум.; рез. русск., франц.)

Установлено, что сырьевые смеси с фторапатитом в качестве минерализатора спекаются при т-ре 1410°. Наличие непрерывной изомерной серии $2CaO \cdot SiO_2$ — — $3CaO \cdot P_2O_5$ в 4-компонентной системе CaO—$2CaO$-SiO_2—CaF_2—$3CaO \cdot P_2O_5$, к которому относится рассматриваемая смесь, обусловливает процесс минерализации. Эвтектич. точка этой системы лежит ниже 1205°, в то время как нормальный клинкер системы CaO—Al_2O_3—Fe_2O_3—SiO_2 образует жидкую фазу при 1338°. По сравнению с CaF_2, фторапатит снижает т-ру образования жидкой фазы на 40°. Фторапатит оказывает стабилизирующее действие на β-$2CaO \cdot SiO_2$, расширяя зону ее устойчивости до т-ры окружающей среды. Способ охлаждения клинкера из смесей, минерализованных фторапатитом, не влияет на прочность цемента. Из резюме авторов

65208. **Влияние добавки сульфитно-спиртовой барды на механические свойства гранул из цементной сырьевой муки. Мусялик, Крысинский** (Wpływ dodatku ługu posiarczynowego na własności mechaniczne granul z ęmączki surowej do produkcji cementu. Musialik Mieczysław, Krysiński Henryk), Cement. Wapno. Gips, 1958, **14**, № 2, 25—29 (польск.)

Гранулообразование во вращающейся печи имеет огромное значение для обжига клинкера. Оно зависит от таких факторов, как пластичность сырьевой муки, кол-во добавляемой воды, структура гранул, способ грануляции и др. Прочность гранул может быть улучшена путем добавки сульфитно-спиртовой барды (ССБ), которая уменьшает их истираемость. Исследовалось поведение гранул, изготовленных под давлением. Полученные результаты показали, что оптимальная величина добавки ССБ составляет 3%; при этой дозировке прочность гранул возрастает по сравнению с исходной (без добавки ССБ) на 70%. Б. Левман

65209. **Вопросы твердения цемента. Пантелеев А. С.**, Хим. наука и пром-сть, 1958, **3**, № 1, 22—26

Приведен критич. обзор работ, посвященных теории твердения цемента (Ц). Указано, что для получения механически прочного цементного камня и бетона необходимо обеспечить надлежащее соотношение между аморфной и кристаллич. фазами в твердеющем Ц. Изготовление Ц с микронаполнителями целесообразно проводить в две стадии: предварительный помол клинкера и дополнительный помол клинкера с введенной добавкой микронаполнителя. М. Маянц

65210. **Высокотемпературные цементы.**— (High temperature cements.—), Indian and East. Engr, 1957, **121**, № 3, 167—168 (англ.)

Приведено описание цемента «Бримор», предназначенного для закрепления проволочных тензометров к деталям перед испытанием последних при высоких т-рах. Цемент обладает хорошими вяжущими свойствами, высокой механич. прочностью, стоек к резким температурным изменениям, а также обладает хорошими электроизолирующими свойствами. Все указанные свойства цемента сохраняются до 750°. Цемент может быть применен совместно с низколегированной сталью, чугуном, а также некоторыми цветными металлами (бронзовые, титановые и медные сплавы). В последнем случае сцепление цемента менее эффективно, чем с жаростойкой сталью, вследствие образования при высоких т-рах на поверхности металла окисной пленки. Приведен частный случай применения жаростойкого цемента для закрепления высокотемпературных тензометров. Поверхность тензометра должна быть предварительно покрыта цементом, толщина слоя которого составляет 0,102—0,127 *мм*. Затем следует воздушная сушка и твердение при т-ре 250°. Миним. т-ра твердения должна быть $\sim$ 200°, так как ниже этой т-ры цемент растворим в воде и при последующей службе в нормальных атмосферных условиях будет непрочным. Поверхность затвердевшего цемента промывается ацетоном, после чего наносится второй, более толстый слой цемента, который сначала просушивается воздухом, а затем нагревается до 250°. При окончании процесса твердения предпочтительно поддерживать т-ру 350°, что способствует более эффективному твердению цемента. Цементируемая поверхность во всех случаях предварительно должна быть обработана пескоструйным аппаратом. В. Горшков

65211. **Цементы в дорожной технике. Дюрье** (Les ciments dans la technique routière. Duriez M.), Construction, 1957, **12**, № 11, 7—25 (франц.; рез. англ.)

Описаны свойства различных гидравлич. вяжущих и область рационального использования извести и цемента в дорожном строительстве. Рассмотрены случаи эффективного совместного использования черных и гидравлич. вяжущих. И. Смирнова

65212. **Исследование точности дозировки глинозема в сырье и продукции цементных заводов. Курто, Лонге** (Etude sur le dosage précis de l'alumine dans les matières premières et les produits de l'industrie des ciments. Courtault B., Longuet P.), Rev. matér. constr. et trav. publics, 1957, № 505, 283—286 (франц.)

Описан метод точного весового определения Al_2O_3 в присутствии Fe, Ti, V, P и Mn в сырье и в цементе. Анализируемое в-во обрабатывается к-тами HF и $HClO_4$ с целью выделения кремнезема. Fe, Ti и V отделяются купферроном, Al осаждается в виде оксината. И. Смирнова

65213. **Испытания Девского туфа на гидравличность и адсорбцию. Лацину, Метеш** (Incercări asupra proprietăţilor hidraulice şi adsorbante ale tufului de Deva. Laţiu Emil, Meteş Lucia), Bul. ştiinţ. şi tehn. Inst. politehn. Timişoara, 1956, **1**, № 2, 321—331 (рум.; рез. франц., русск.)

Исследованный туф с повышенным содержанием SiO_2 (68,92%) может быть использован как добавка к вяжущим в-вам. Из резюме авторов

65214. **Использование промышленных отходов для производства вяжущих. Новопашин А.**, Строит. материалы, 1958, № 2, 4—6

Рассмотрены вопросы использования горелых пород и золы ТЭЦ. М. Степанова

65215. **Об использовании огарков в производстве строительных материалов. Будников П. П.**, В сб.: Вопросы получения сернист. газа из колчедана и серы. Л., Госхимиздат, 1957, 98—101

Обзор работ по использованию колчеданных огарков в произ-ве портланд-цемента, высокожелезистых (рудных) цементов, ферроцемента (смесь огарков 95—50% с известью-кипелкой 5—50%), а также по улучшению свойств вяжущих путем добавки к ним небольшого кол-ва железосодержащего материала. М. Степанова

65216. **Использование почв для изготовления цемента. Валье** (Suelo-cemento. Necesidad de aprovechar la clasificación edafológica de los suelos y de hacer una revisión de los ensayos de identificación y de calidad. Valle J. Agustin), Cemento hormigón, 1956, **22**, № 269, 331—336 (исп.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 16423.

65217. **Гидравлические свойства вулканических шлаков и возможность их использования в строительстве. Саакян В. О.**, Айкакан ССР Гитутюннери Академиаи тегекагир. Техникакан гитутюннери сериа, Изв. АН АрмССР, Сер. техн. н., 1958, **11**, № 1, 55—60 (рез. арм.)

Исследовались гидравлич. свойства вулканич. шлаков некоторых месторождений Армянской ССР. Иссле-

дования проводились на смесях, состоящих из 100, 80, 60, 40, 20 и 0% портланд-цемента Армянского з-да и соответственно 0, 20, 40, 60, 80 и 100% измельченного вулканич. шлака, проходящего полностью через сито 4900 *отв/см²*. В качестве возбудителей твердения использовались молотая негашеная известь и гипсовый порошок. Установлена возможность применения вулканич. шлаков при произ-ве шлакопортланд-цемента. Марка цемента при содержании шлакового компонента в смеси в 20% близка к марке исходного портланд-цемента. Для бетонов рекомендуется использовать шлакопортланд-цемент с содержанием шлакового компонента (по весу) 20—30%, для р-ров — 40—50%.
М. Степанова

65218. **Приборы и установки в цементной промышленности. Кавахара** (Kawahara Toichiro), Кэйсоку, J. Soc. Instrum. Technol., Japan, 1957, 7, № 10, 586—593 (японск.)

65219. **Прибор для измерения седиментации цементов. Бертье** (Pot de decantation pour la mesure de la sedimentation des ciments. Berthier R. M.), Bull. Réunion internat. lab. essais et rech. matér. et constr., 1957, № 35, 14—15 (франц.)

Описан прибор для измерения кол-ва отделившейся воды.
И. Смирнова

65220. **Чехословацко-польская научная конференция по технологии бетона. Йирсак** (Československo-polská vědecká konference o technologii betonu. Jirsák Miroslav), Inžen. stavby, 1958, 6, № 1, 46—50 (чешск.)

65221. **2-й Международный конгресс по бетону. Висбаден, 22—28 июня 1957 г.**— (2. Internationaler Kongreß der Betonsteinindustrie. Wiesbaden, 22.—28. Juni 1957.—), Betonstein-Ztg, 1958, **24**, № 3, 3—137 (нем.)

65222. **Некоторые результаты опытов по повышению прочности бетона при изгибе. Гречишкина З. А.,** Тр. Среднеаз. н.-и. ин-та ирригации, 1957, вып. 90, 3—7

Приведены результаты работ, проводившихся по существующим методикам испытания материалов и подборов бетона, с изготовлением образцов-блоков на опытном з-де блочных конструкций, для испытания на изгиб вибрированных плит размером 100 × 50 × 10 см и центрифугированных блоков сечением 30 × 30 × × 66 *см*. Исследования показали, что с введением добавок сульфитно-спиртовой барды (ССБ) в кол-ве 0,2% и водн. вытяжки мыльного корня (ВВМК) в кол-ве 1% заметно улучшаются пластич. свойства свежих смесей р-ров и бетонов, что позволило снизить В/Ц от 5 до 15%, повышая тем самым прочность как на сжатие, так и на изгиб. Испытания на изгиб бетонных плит и блоков показали существенное увеличение прочности при введении указанных добавок. Испытание бетонных блоков на сжатие показало, что при нагрузке, параллельной отверстию, блок выдерживал 30,4 *т*, а при нагрузке, перпендикулярной отверстию, всего 3,2 *т*. С введением 1% ВВМК разница уменьшается с 9 до 3 раз. Применение добавок ССБ и ВВМК, повышающих прочность бетона на изгиб, позволит увеличить длину или уменьшить толщину стенок блоков.
В. Горшков

65223. **Определение состава затвердевшего бетона путем химического анализа. Косака,** Сэмэнто конкуриито, Cement and Concrete, 1957, № 127, 2—5 (японск.)

65224. **Химические препараты и бетон. Снайдер, Фосс** (Chemicals and concrete. Snyder M. Jack, Foss Niles G.), Battelle Techn. Rev., 1957, 6, № 7, 8—14 (англ.)

Приведен краткий обзор хим. добавок (Д), используемых в настоящее время для придания бетону (Б) желаемых свойств. Описано влияние на Б воздухововлекающих Д, снижающих разрушение Б вследствие попеременного замораживания и оттаивания; в донепроницаемых и водостойких Д, предотвращающих проникновение воды в Б; пластифицирующих Д, обеспечивающих эластичность и повышенную прочность на разрыв; Д, снижающих разрушение Б от бактерий и грибка; Д, замедляющих испарение воды из Б в период его твердения; Д, повышающих стойкость Б к истиранию.
В. Горшков

65225. **Технология мелкозернистых бетонов. Краль** (Technologie drobnozrnných betonů. Král A.), Sbor. Vysokého Učení techn. Brně, 1957, № 2, 89—95 (чешск.; рез. русск., англ.)

Изучались свойства мелкозернистых бетонов на заполнителе из 2 видов известняка и диорита. Установлено, что мелкий заполнитель из известняка содержит меньшее кол-во фракции зерен размерами от 0,05 до 0,01, чем песок из диорита. Фракция указанных размеров снижает прочность, повышает пористость и усадку мелкозернистого бетона.
Из резюме автора

65226. **Физико-химическое изучение реакции разрушения наполнителя в бетоне под влиянием щелочей. Пайк, Хаббард** (Physicochemical studies of the destructive alkali-aggregate reaction in concrete. Pike Robert G., Hubbard Donald), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1957, 59, № 2, 127—132 (англ.)

Приводятся результаты исследования р-ции взаимодействия наполнителя бетона со щелочами, содержащимися в высокощелочном цементе. Изучалась хим. стойкость, относительная гигроскопичность, гетерог. равновесие, поверхностное электросопротивление 11 различных наполнителей, хим. состав которых приводится. Данные сопоставлялись с величинами расширения бетонных призм, содержащих высокощелочной цемент (Na_2O 1,10%, K_2O 0,09%) и каждый из 11 наполнителей. Три формы кремнезема — кварц (кристаллич. SiO_2), плавленый SiO_2 (стекло) и опал (водн. SiO_2) по активности располагаются от кварца, не показавшего расширения призм после 8 месяцев твердения, до опала, имеющего приблизительно 2% расширение после 4 месяцев. Плавленый SiO_2 занимает промежуточное положение, имея расширение, значительно превышающее допустимое стандартом. Другие наполнители не вызывают заметного расширения призм. При изучении хим. стойкости три формы кремнезема (кварц, плавленый SiO_2 и опал) имели характерные индивидуальные характеристики стойкости. У кварца не обнаружилось никаких изменений при pH 2 и pH 11,8, плавленый кремнезем показал изменение только при pH $\sim$10, в то время как опал показал значительное расширение в кислой среде, а также при воздействии щел. среды до pH 11,8. Изучение гигроскопичности, определяемой по кол-ву влаги, поглощенной наполнителями после выдерживания их над насыщ. водн. р-ром $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в течение 1 и 2 час., показало, что наполнитель F-40 (содержащий 30% BaO, 50% SiO_2 и 20% TiO_2), кварц и плавленый кремнезем обладают наинизшей гигроскопичностью. Гетерог. равновесие изучалось по миграции ионов $Ag(NH_3)_2^+$ и Br^- через наполнитель, определяемой потенциометрич. титрованием. При этом установлено, что опал обладает наибольшей миграционной способностью, в то время как кварц обладает наинизшей. Измерение поверхностного омич. сопротивления наполнителей при различной влажности (от 30 до 100%) показало, что кварц и плавленый кремнезем имеют меньшие величины омич. сопротивления.
В. Горшков

65227. **Бетоны с воздухововлекающими добавками в Чехословакии. Брутханс** (Betone mit Luftporenbildenden Zusätzen in der Tschechoslowakischen Republik. Bruthans Zdeněk), Bauplanung und Bautechnik, 1958, **12**, № 3, 107—112 (нем.)

Описаны свойства бетона с добавкой «вузаль», приготовляемой из смеси абиетата натрия, омыленного к-той, и пластификатора — солей натрия или типа ССБ. Дозировка добавки к цементу составляет 0,02—0,05 вес.% (считая на сухое в-во). М. Маянц

65228. **Бетон в условиях холодных районов. I. Йокомити Хидэо**, Добоку гаккайси, J. Japan Soc. Civil Engrs, 1957, 42, № 12, 53—58 (японск.)

65229. **Морозостойкость монолитного бетона. Орт** (Die Frostbeständigkeit von Massenbeton. Orth J.), Schweiz. Arch. anges. Wiss. und Techn., 1957, **23**, № 7, 215—231 (нем.)

Рассматривается влияние на морозостойкость бетона величины и формы зерен заполнителей, а также способа перемешивания и обработки бетонной смеси. Особое значение придается сцеплению между заполнителями и обволакивающим их цементным клеем, а также возникновению промежуточных хим. соединений, обусловленных хемосорбций цементного клея на поверхности заполнителей. Рассматривается также влияние на морозостойкость бетона добавок каменной муки, порфировой пыли, песков и гнейса, а также ряда фирменных пластифицирующих и воздухововлекающих добавок (церилон, ЕДТ и др.), состав которых не сообщается. Значительное место уделяется методике испытаний, в частности определению скорости прохождения звука через бетон. Библ. 25 назв. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 22243. Е. Штейн

65230. **Укрепление гравийных материалов цементом при отрицательных температурах. Першин М. Н.**, Автомоб. дороги, 1957, № 11, 19—21

При введении в гравийный материал добавок солей ($NaCl$, $CaCl_2$), для предотвращения его смерзания, эффект уплотнения близок к получаемому при положительных т-рах. При т-рах от —5 до —8° и ниже лучше применять $NaCl$, при более высоких т-рах целесообразнее применять $CaCl_2$. Опытные работы по устройству основания под асфальтобетонное покрытие при т-ре до —15° дали хорошие результаты. И. Смирнова

65231. **Остывание бетонной смеси в зимних условиях при перевозках на автосамосвалах. Шалахин К. С.**, Тр. и материалы. Уральский н.-и. и проектн. ин-т медн. пром-сти, 1957, вып. 2, 201—214

65232. **Бетонирование в жаркую погоду.**— (Hot weather concreting problems.—), J. Amer. Concrete Inst., 1957, 11, № 28, 1025—1032 (англ.)

Отмечается, что при укладке бетона (Б) в жаркую погоду имеет место снижение прочности по причине повышенной водопотребности, образование трещин на поверхности затвердевшего Б вследствие быстрого высыхания поверхностного слоя, повышенная усадка Б и пр. При приготовлении Б в жаркую погоду рекомендуется иметь по возможности низкую т-ру наполнителя, воды и цемента. Т-ра воды, применяемой для затворения Б, оказывает наиболее существенное влияние, поэтому автор рекомендует охлаждать ее льдом. Предельная т-ра цемента перед приготовлением бетонной смеси должна быть ~76°, максимально предельная т-ра бетонной смеси перед укладкой ее должна быть не выше 32°. Поверхность уложенного Б в течение 24 час. обильно увлажняется, после чего ее покрывают какимлибо белым пленкообразующим в-вом. В. Горшков

65233. **Износ бетона в фундаментах. Идорн** (Concrete deterioration of a foundation. Idorn G. M. Acta polytechn. Civil Engng Ser., 1957, **4**, № 3, 48 pp., ill.) (англ.)

65234. **Крупноразмерные стеновые блоки из автоклавного газобетона. Горяйнов К. Э., Ефимов А. Д., Волчек И. З., Аврутин М. Л., Лизогуб А. А., Заседателев И. Б.**, Бюл. техн. информ. по стр-ву. Главленинградстрой при Ленгорисполкоме, 1958, № 2, 1—5

Приводятся краткое описание технологии, рекомендуемые технологич. режимы, температурные кривые запаривания блоков. М. Степанова

65235. **Составление бетонной смеси по величине отношения мелкого заполнителя к цементу. Кобаяси**, Добоку гидзюцу, 1955, **10**, № 12, 23—30 (японск.)

65236. **Зависимость качества бетона от заполнителей. Йокоти Хидэо**, Сэмэнто конкуриито, Cement and Concrete, 1957, № 129, 14—19 (японск.)

65237. **Легкие заполнители. Хирага Кэнъити**, Сэмэнто конкуриито, Cement and Concrete, 1957, № 129, 113—120 (японск.)

65238. **Получение пенощебня из местного сырья. Будников П., Железовский М.**, Строит. материалы, 1958, № 3, 23—25

Предложен способ и разработана технология произ-ва нового легковесного искусств. заполнителя из местного сырья — пенощебня. Пенощебень — материал ячеистого строения, получаемый из минер. расплава при вспенивании его газообразователем и последующем медленном охлаждении вспененной массы. Газообразователем служит водн. суспензия сульфата Ca — двуводного гипса, который вводится в кол-ве 0,5—1% от веса расплава. Сырьем для произ-ва пенощебня могут служить мергели, мергелистые, засоленные, пылеватые глины и суглинки, обычные красные глины и суглинки, каменноугольные, торфяные и сланцевые золы, горелые и негорелые породы. Приведено описание оборудования и технологич. схем произ-ва пенощебня. Для теплоизоляционных бетонов может быть использован пенощебень с насыпным об. в. 230—350 *кг/м³* и прочностью на сжатие 15—35 *кг/см²*. Легкие бетоны на пенощебне имеют об. в. 300—1200 *кг/м³* и прочность на сжатие 50—120 *кг/см²*. М. Степанова

65239. **О современном состоянии запасов заполнителей бетона в Японии. (Гравий, щебень, пемза вулканич. происхождения). Ямамото Гэнчитиро**, Сэмэнто конкуриито, Cement and Concrete, 1957, № 129, 2—6 (японск.)

65240. **Морской песок в качестве заполнителя для бетона. Кано Сюнъити**, Сэмэнто конкуриито, Cement and Concrete, 1957, № 129, 108—113 (японск.)

65241. **Использование доменного шлака в качестве заполнителя для бетона. I, II. Эгути Тацугоро, Накамура Киёси, Курияма Тосихару, Кобаяси Масан, Тиба Сёдзи**, Сэмэнто конкуриито, Cement and Concrete, 1957, № 129, 120—127; 127—131 (японск.)

65242. **Контроль качества бетона без разрушения образцов. Мидзуно** (Mizuno Shun-ichi), Добоку гаккайси, J. Japan Soc. Civil Engrs, 1957, **42**, № 12, 11—18 (японск.; рез. англ.)

Рассматриваются вопросы использования звуковых методов при определении качества бетона в полевых условиях. Отмечается, что соотношение между динамич. модулем упругости и прочностью на сжатие образцов-цилиндров зависит от ряда факторов: возраста бетона, содержания влаги, вида заполнителя и от отношения гравий/песок. Из резюме автора

65243. **Поправка к статье: Зейтеман «Зависимость между физическими свойствами природных песков и их пригодностью для изготовления раствора и бетона».**—(Errata.—), J. Amer. Concrete Inst., 1957, **29**, № 6, Part 2, XIII (англ.)

К РЖХим, 1958, 8857.

65244. **Совещание по железобетону и бетону в Австрии. Дьенгё, Шебештьен** (Beton- és vasbetontanácskozás Leobenben (Ausztria). Gyengő Tibor, Sebestyén Gyula), Mélyépítéstud. szemle, 1957, **7**, № 11—12, 353—354 (венг.)

65245. **Международный конгресс по предварительно напряженному бетону в Сан-Франциско. Данан-**

лов (Международният конгрес по бетон с предварително напряжение в Сан Франциско. **Д а н а и л о в** А. Н.), Строителство, 1958, **5**, № 2, 26—28 (болг.)

65246. **Некоторые специфические вопросы уплотнения бетона. Ч у т о р** (A betontömörítés egyes különleges kérdései. **C s u t o r J á n o s**), Építóányag, 1957, **9**, № 6, 325—330 (венг.)

На з-дах железобетонных изделий уплотнение бетона происходит на вибрационных столах. Колебания, совершаемые столом, являются гармонич. Однако форма, в которую укладывается изделие, не закрепляется на вибрационном столе и поэтому эффективное колебание формы (а, следовательно, и бетона) уже не является гармонич. Об этом свидетельствуют и наблюдаемые изменения формы во время вибрации стола. Исследовался вопрос, как глухое прикрепление формы к столу влияет на уменьшение расхода цемента и на прочность готового изделия. Теоретич. расчеты показывают, что в случае незакрепленной формы число колебаний последней на 25% меньше числа колебаний стола. Опыты, проведенные на вибрационных столиках размером 800 × 800 *мм*, показали, что закрепление формы в 75% случаев приводит к более прочному бетону, чем в случае незакрепленных форм. Д. Пюшпеки

65247. **Оценка качества шлакового щебня для дорожного строительства. К о р о л е в И. В.**, Автомоб. дороги, 1957, № 8, 13—14

Для характеристики прочности можно использовать метод раскалывания. О прочности шлакового щебня судят по кол-ву щебенок с разной плотностью, определенной с помощью тяжелой жидкости. М. Степанова

65248. **К вопросу об оценке водоустойчивости грунт-асфальта. Ц а й Н а й - с э н ь**, Тун-Цзи дасюэ сюэбао, Научн. ж. Политехн. ин-та Тун-Цзи, 1957, № 4, 55—64 (кит.; рез. русск.)

На основе изучения физ.-мех. свойств грунт-асфальта и его структурных особенностей были разработаны комплексные показатели для оценки водоустойчивости грунт-асфальта. Лабор. проверка их дала удовлетворительные результаты. Резюме автора

65249. **Смола в строительстве городских дорог. В и н т е р н и ц** (Teer im Stadtstraßenbau. **W i n t e r n i t z**), Bitum., Teere, Asph., Peche und verw. Stoffe, 1958, **9**, № 1, 3—6 (нем.)

Для улучшения свойств смолы, применяемой в дорожном строительстве, к ней добавляли природный порошкообразный каучук в кол-ве 6,5—8%. Приведены сравнительные результаты испытания образцов, из которых следует, что добавка каучука уменьшает водопоглощение и набухание и угол внутреннего трения, увеличивает когезию. В Штутгарте уложены дорожные покрытия с добавкой каучука. И. Смирнова

65250. **Влияние наполнителя на некоторые основные свойства асфальта. В е н к а т а с у б р а м а н ь я н** (The effect of fillers on some basic properties of asphalt. **V e n k a t a s u b r a m a n i a n V.**), Transp.-Communs Monthly Rev., 1957, № 127, 18—20 (англ.)

Проведены опыты по определению пенетрации и т-ры размягчения асфальтобетона с различными наполнителями (портланд-цементом, известняковой и угольной пылью). Установлено, что введение угольной пыли оказывает более сильное влияние на пенетрацию и т-ру размягчения, чем портланд-цемент и известняковая пыль. И. Смирнова

65251. **Краткое сообщение о шведских опытах по обработке нефтью гравийных дорог. Х о л б е р г** (A brief account on Swedish experiments with oil treatment of gravel roads. **H a l l b e r g S t e n**), Roads and Road Constr., 1958, **36**, № 421, 12—15 (англ.)

Описаны опыты, проводимые с 1953 г., с целью разработки технологич. процесса и создания оборудования. Расход материалов на 1 $м^2$ составляет: нефти 1,1 + 0,8 *л* и гравия 12 + 11 *л*. Т-ра нефти должна составлять 80—90°. Для увеличения сцепления вводится спец. добавка (жирные амины). Содержание нефти в гравии равно 3,5—4,0% по весу. И. Смирнова

65252. **Влияние тонкомолотых добавок на цементные растворы и бетоны. Ц у ц у м и, Э н о м о т о, К и т а д а** (**T u t u m i Y o s h i b u m i, E n o m o t o B u n n o j ō, K i t a d a Y ū s u k e**), Нихон дайгаку когаку кэнкюсё ихо, J. Res. Inst. Technol., Nihon Univ., 1957, № 16, 252—256 (японск.; рез. англ.)

Исследовались добавки 3 видов: летучая зола, молотая сланцевая глина и молотая сланцевая глина с добавкой обычной глины. Использовался метод совместного перемешивания. Установлено, что оптимальная величина добавки 20—30%. Прочность и пластичность смеси зависят от вида добавки. Из резюме авторов

65253. **Машина для очистки отходов асбестового волокна. М ю л л е р** (Aufbereitungsmaschine für Asbest-Spinnereiabfälle. **M ü l l e r K a r l**), Gummi und Asbest, 1957, **10**, № 12, 694, 696 (нем.)

65254. **Экономия цемента при автоклавной обработке асбестоцементных изделий. Г р и м м е** (Zementeinsparung bei der Herstellung von Asbestbeton durch Autoklavhärtung. **G r i m m e H e l m u t**), Silikattechnik, 1958, **9**, № 3, 133—135 (нем.)

Сообщение о работах по автоклавной обработке асбестоцементных изделий, выполненных в СССР. М. М.

65255 К. **Легкие бетоны. Приготовление, свойства, применение. Л е в и Ж. П.** Перев. с франц. М., Госстройиздат, 1958, 148 стр., илл., 7 р. 50 к

65256 П. **Производство импрегнированного кислотостойкого цемента. Н а к а х а р а М а н д з и р о.** Японск. пат. 4945; 4946, 23.06.56

К порошку таких кислотостойких материалов, как кварцевые пески или кислотостойкий фарфор, добавляют в качестве ускорителя твердения 3% фторсиликата натрия или калия и в качестве второго компонента, препятствующего проникновению к-ты в р-р, соли кремневой к-ты, которые легко растворяются к-тами и образуют силикагель, как, напр., порошок шлака, полученный при плавке марганцовых руд (10%); порошок шлака, полученный при плавке фосфоритных руд (5—15%); порошок шлака медеплавильных печей (10%); порошок медленно охлажд. доменного шлака (10%). На цементный р-р в течение 24 час. воздействовали 20%-ной H_2SO_4 при давл. 10 *м* вод. ст. В р-ре, к которому не добавлялся порошок шлака, к-та проникла на глубину 12 *мм*; при добавлении к цементному р-ру 10% шлака, полученного при плавке марганцовых руд,— на глубину 2 *мм*; при добавлении 5% шлака фосфоритных руд — на глубину 2,2 *мм*; при добавлении 10% того же шлака — на глубину 1,5 *мм*; при добавлении 15% того же шлака — на глубину 1,0 *мм*; при добавлении 10% шлака медеплавильных печей — на глубину 2 *мм* и при добавлении 10% медленно охлажд. шлака доменных печей — на глубину 1,7 *мм*. В. Зломанов

65257 П. **Метод изготовления плит из теста, в частности из цементного теста, содержащего волокна и оборудование для их производства. С а л ь в а н е с к и** (Verfahren zur Herstellung von Platten aus einem Brei, insbesondere aus einem faserhaltigen Zementbrei und Einrichtung zu seiner Ausführung. **S a l v a n e s c h i P i n o**). Пат. ФРГ 945497, 12.07.56

Метод изготовления плит из пластичной массы, в частности из цементной массы, содержащей волокна, при котором масса наносится вибрирующим питателем на пористый, дырчатый (водопроницаемый) формотный барабан, внутри которого создан вакуум, отличается тем, что в сочетании с отсосом воды только

из зоны питания и вибропрессования изготовление плит становится непрерывным процессом. Разрежение создается на участке, на котором находится формуемая плита, что обеспечивается перемещением находящегося под вакуумом сектора при вращении барабана. Машина для формования плит по предлагаемому методу отличается тем, что форматный барабан разделен изнутри на герметичные секторные камеры, каждая из которых соединена с отверстием, соединяющим камеры сначала с вакуум-насосом, а затем с окружающим воздухом. Е. Штейн

65258 П. Повышение прочности ячеистого бетона. Такуми Йосинао. Японск. пат. 3134, 26.04.56

Отформованные и просушенные пластины или плиты из ячеистого бетона помещают в воду со взвешенным в ней поливинилацетатом, который заполняет поры в ячеистом бетоне. После этого их вынимают из р-ра и просушивают. Изделия, приготовленные таким способом, обладают повышенной прочностью на удар и истирание; обладают высокими теплоизоляционными, звукоизоляционными и огнеупорными свойствами; не растрескиваются, легко подвергаются механич. обработке и сравнительно дешевы. Пример. Берут 50 *кг* портланд-цемента, 1 *кг* извести и 0,2 *кг* порошка Al_2O_3, тщательно перемешивают, добавляют воду (с содержанием 0,2% винилацетата) и приготовляют смесь. Полученную массу помещают на 1 час в форму, где масса разбухает и затвердевает. Уд. вес полученных плит после их просушки равен 0,8. Затем плиты в течение 9 час. подогревают при 100° и на 5 час. помещают (в вертикальном положении) в подогретую до 80° воду со взвешенным в ней поливинилацетатом (5% к общему колву воды) со степенью полимеризации 2000. Плиты вынимают из р-ра и в течение недели просушивают на воздухе, после чего их просушивают еще в течение 12 час. при искусственном подогреве при 50°. Пластины из такого бетона толщиной 1,2 *см*, длиной 9 *см* и шириной 5 *см* выдерживают нагрузку свыше 20 *кг*, в то время как такие же пластины из такого же бетона, но не прошедшие дополнительную обработку, выдерживают нагрузку всего лишь 6—7 *кг*. В. Зломанов

65259 П. Предупреждение просачивания воды сквозь скальные породы и бетон в условиях сильного напора воды. Сато Сэмпати. Японск. пат. 5241, 30.06.56

Вначале прокаливают силикат натрия, затем обезвоженный силикат натрия измельчают. 50 ч. порошка обезвоженного силиката натрия смешивают с 20 ч. порошка безводн. алюмината натрия и с 30 ч. порошка безводн. двойной соли сернокислого натрия и сернокислого хрома или берут 100 ч. 50%-ного силиката натрия, 50 ч. 50%-ного сульфата хрома, 25 ч. 20%-ного NaOH. Все это хорошо перемешивают, просушивают и измельчают. Полученный таким путем обезвоженный порошок перемешивают с 20 ч. порошка безводн. алюмината натрия. К полученной смеси (С) добавляют цемент в пропорции 1 : 2, все это тщательно перемешивают и путем распыления наносят на те места скальных пород или бетона, где имеет место просачивание воды. Затем этот нанесенный на бетон или скальные породы слой С с цементом из пульверизатора смачивают водой. После этого приготовляют новую С с цементом в пропорции 1 : 20 и наносят его вторым слоем на бетон или скальную породу. Полученный слой также смачивают водой и так повторяют несколько раз, пока этот защитный слой не достигнет толщины 6 *мм*. В. Зломанов

См. также: Определение Ca и Mg в известняке и доломите 64185. Определение свободной CaO в известях и силикатных породах 64187. Обеспыливание в цементной промышленности 64904

ПОЛУЧЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ

Редактор *В. Г. Фастовский*

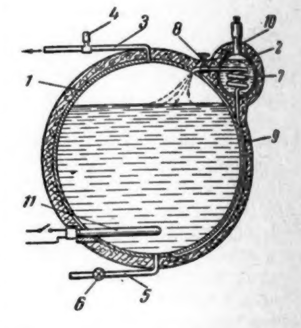
65260. Модернизация кислородных компрессоров 2РК-1,5/220 (В порядке обсуждения). Евдокимчик Х. И., Николаев А. Д., Кислород, 1957, № 6, 27—28

65261. Центробежные компрессоры завода ЧКД-Сталинград. Трохин А. А., Кислород, 1958, № 1, 37—38

65262. Четырехступенчатый турбокомпрессор Демаг. Горохов В. С., Кислород, 1958, № 1, 40—41

65263. Холодильники с продольно оребренными трубками для компрессоров. Трохин А. А., Кислород, 1958, № 1, 38—39

65264 П. Аппарат для хранения и транспортировки ожиженных газов. Джонсон (Process and apparatus for storing and shipping liquefied gases. Johnson Evan A., Jr) [American Messer Corp.]. Пат. США 2784560, 12.03.57



Сосуд для длительного хранения ожиженных ценных газов без потерь отличается наличием конденсатора для повторного ожижения паров, образовавшихся из-за несовершенства теплоизоляции. Ожиженный газ, напр. аргон, размещается в герметизированном баке *1*, вблизи которого смонтирован вспомогательный сосуд *2*; оба сосуда тщательно теплоизолированы. *1* снабжен трубкой *3* с предохранительным клапаном *4* для выпуска газа при аварийном повышении давления, а также трубкой *5* с краном *6* для наполнения бака и слива жидкости. В *2* размещен змеевиковый конденсатор *7*; пары в *7* поступают через вентиль *8*, а конденсат стекает в *1* по трубке *9*. Змеевик охлаждается более холодным и менее ценным газом, напр. жидким азотом, который заливается в *2* через горловину *10*. Давление в *1* регулируется *8*; если для слива жидкости необходимо поднять над нею давление, включается нагреватель *11*. А. Ровинский

65265 П. Способ получения водорода конверсией окиси углерода. Рокыта, Кулганек (Způsob získávání vodíku konversí kysličníku uhelnatého z technických plynů. Rokyta Miroslav, Kulhánek Josef). Чехосл. пат. 84746, 1.10.55

Предложено при получении водорода каталитич. конверсией окиси углерода с водяным паром подогревать циркулирующую воду, используемую для увлажнения газов, содержащих CO и направляемых на конверсию. Для нагревания циркуляционной воды используется острый или глухой пар, продукты сгорания газов и др.; нагревание осуществляется до т-ры, обеспечивающей заданное влагосодержание газа. Приведена схема процесса. К. Зарембо

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Рефераты 65266—66423 № 19 10 октября 1958 г.

IV

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ
(Часть 3)

ПРОМЫШЛЕННЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

Редакторы *С. З. Тайц, Б. П. Фабричный*

65266. **Метилирование пентенов хлористым метилом (Метилирование 3-метил-1-бутена, 2-пентена и 1-пентена). Несторовский В. В., Доладугин А. И., Хмельницкий Ю. Л.,** Химия и технол. топлива, 1956, № 11, 15—19

Исследовано метилирование при 348—360°, 30 *ат*, объемной скорости 0,2—0,3, мол. соотношении CH_3Cl : C_5H_{10} 1,8—2,0 : 1 по ранее описанной методике (см. РЖХим, 1958, 15398) в присутствии MgO. При метилировании, как отмечено ранее (см. РЖХим, 1958, 37113), все применявшиеся пентены и особенно 3-метил-1-бутен изомеризуются с образованием *изо*- и *н*-пентенов. Изомеризация последних приводит к образованию разветвленных пентенов. Образуются также нафтеновые и ароматич. углеводороды. Ю. Голынец

65267. **Два пути получения окиси этилена.**— (Two paths to ethylene oxide.—), Canad. Chem. Process., 1957, 41, № 6, 74—76, 78, 80 (англ.)

Сравнение методов получения окиси этилена (I) через этилхлоргидрин и прямым окислением C_2H_4. Прямое окисление конкурирует с хлоргидринным методом при высоком качестве катализатора и большой мощности произ-ва. Скелетный Ag катализатор окисления, полученный из Ca — Ag-сплава, селективен, устойчив к спеканию и имеет большую поверхность. Добавки к C_2H_4 небольших кол-в $C_2H_4Cl_2$, других галоидпроизводных и ароматич. углеводородов подавляют побочные р-ции. Приведены принципиальные схемы выделения C_2H_4, получения I окислением этилена, а также получения полиэтилена, этиленгликоля и его эфиров и этаноламина. Ю. Голынец

65268. **Разделение азеотропной смеси триметилхлорсилан — четыреххлористый кремний. Радославлевич, Драгоевич, Ячович** (Раздваjaње азеотропске смеше силициjумтетрахлорид — триметилхлорсилан. Радосављевић Слободан Д., Драгоjевић Милосав Д., Jaћовић Михаило С.), Гласник Хем. друштва, 1956, **21**, № 1, 51—53 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Азеотропную смесь (АС) $SiCl_4$ — $(CH_3)_3SiCl$ разделяют с помощью производных пирокатехина (I), получаемых при действии плюмбата I на АС, причем образуются *o*-$[(CH_3)_3SiO]_2C_6H_4$ (II), растворимый в органич. р-рителях (ОР), и производные I и $SiCl_4$, нерастворимые в ОР. При гидролизе II образуются $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$ и I, причем последний действием свинцовых солей снова переводится в плюмбат I. $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$ применяется в произ-ве полисилоксанов. В. Вдовин

65269. **Развитие химии ароматических соединений. Сёхара** (Shohara Wasaku), Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1956, **14**, № 9, 553—540 (японск.)

Обзор. Начало см. РЖХим, 1958, 4523. В. Уфимцев

65270 П. **Способ очистки изобутилена. Хант, Джейрос, Нелсон** (Method of purifying isobutylene. Hunt John C., Jaros Stanley E., Nelson Joseph F.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2771497, 20.11.56

Метод очистки изобутилена (I) от метилмеркаптана (II) и высококипящих примесей, дающий возможность получать I, пригодный для получения твердого резиноподобного полимера, заключающийся в том, что технич. бутан-бутиленовую фракцию направляют в абсорбер, орошаемый 65%-ной H_2SO_4 при 70—100°, после чего кислотный экстракт обрабатывают водяным паром при 250°. Полученную смесь I и триметилкарбинола (III) подают на нейтр-цию в скруббер, затем в абсорбер орошаемый водой, где выделяют III и полимеры I. Сырой I поступает в колонну, с верха которой отделяют азеотропную смесь I и II (78 мол.% I) при 53° и 7 *ата*, а I, выводимый с низа колонны, направляют в колонну четкой ректификации для отделения от *н*-бутиленов. Получаемый продукт состоит из чистого I. Используемая H_2SO_4 может быть регенерирована. Предложенный метод является более эффективным, так как дает высокую степень очистки от меркаптанов — ингибиторов полимеризации I. Приведена технологич. схема. Т. Сладкова

65271 П. **Усовершенствование способа проведения каталитических реакций, например, производства фторхлорметанов** (Perfectionnements aux fours de catalyse, en particulier aux fours employés dans la fabrication des fluorochlorométhanes) [Soc. d'Electro-Chimie, d'Electro-Métallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine]. Франц. пат. 1127928, 27.12.56

Для достижения равномерной т-ры в зоне р-ции параллельно потоку реагентов равномерно размещают стержни (С) из теплопроводного материала (графит, сталь, Al, Cu или Cu, покрытая слоем стали), закрепленные в пластине, на которой помещают катализатор (К) так, что их концы выступают из контактной массы навстречу поступающим реагентам, подогревая их. Для замены К пластину вынимают вместе со С.

В цилиндрич. печь с внутренним диам. 300 *мм*, содержащую 25 *л* K, пропускают при 410° CCl_4 (I) и HF в отношении 1 : 1,7 с целью получения CCl_2F_2 (II). Получают смесь, содержащую (в %) 7,5 **I**, 29,5 CCl_3F, 50 **II** и 13 CF_3Cl. При тех же условиях, но при введении в печь 30 стальных C (диам. 20 *мм*), расположенных так, что расстояние между их осями было 40 *мм*, получают смесь газов, содержащую (в %) 8 **I**, 15,5 CCl_3F, 76 **II** и 0,5 CF_3Cl. Приведена схема реактора.
В. Красева

65272. Процесс бромирования галоидированных метанов. Стерлинг (Process for brominating halogenated methanes. Sterling John D.) [E. I. du Pont de Nemours & Co.]. Пат. США 2729687, 3.01.56

Галоидированные метаны (ГМ) общей ф-лы CClXYZ, где X — H, Cl, Br, а Y и Z — H, Cl, Br, F, в паровой фазе пропускают с HBr или смесью HBr с Br_2 через трубку из инертного материала [500—650° или лучше 575—625°, 760 *мм*, время контакта (ВК) 2—25 сек.], причем атомы Cl замещаются на Br. Р-цию проводят при отсутствии катализатора и р-рителя, что удешевляет и упрощает процесс. В качестве исходных применяют, напр., $CHClF_2$ (I), CCl_2F_2 (II), CCl_3F (III), $CBrClF_2$ (IV), CH_2Cl_2 и CH_3Cl. Хлорфторметаны более доступны, чем фторметаны, поэтому процесс пригоден для синтеза бромфторметанов, напр. $CHBrF_2$ (V) и CBr_2F_2 (VI) из **I** и **IV**. Продукты бромирования (ПБ) могут быть использованы в качестве жидкостей для огнетушения и охлаждения. Трубки изготовляют из материала, стойкого к HCl и HBr при используемых т-рах, напр., из Ni, кварца, Pt, Ag, обожженной Al_2O_3, угля, графита и пирекса. При наличии в ГМ H- и Cl-атомов, которые необходимо заменить на Br, вначале р-цией ГМ с HBr замещают Cl на Br, а затем на полученный продукт действуют Br_2 для замены H на Br, либо действуют на ГМ одновременно смесью HBr и Br_2. Образующийся при этом HBr используют для обмена с новыми кол-вами ГМ. Соотношение реагентов — ГМ : HBr : Br_2 = 1 : 0,5—3 : : 0,25—3. Изменяя соотношения HBr и Br_2, можно получать смеси бромированных продуктов любого состава. Так при бромировании **I** можно получать смеси **IV**, **V** и **VI** с различным соотношением компонент, либо превратить весь **I** в **VI** путем возвращения в цикл **IV** и **V**.
В. Шведов

65273 П. Гидробромирование олефинов. Барнс (Process for hydrobromination of olefins. Barnes David K.) [Pan American Petroleum Corp.]. Пат. США 2790013, 23.04.57

Непрерывный способ присоединения HBr к 1-олефинам, при котором образуются продукты, вопреки правилу Марковникова, состоит в том, что смесь олефина [пропилен (I), 1-бутилен, изобутилен, 1-пентен, стирол, винилгалогенид, аллилгалогенид или металлилгалогенид и др.] и HBr (молярное соотношение 1,5 : 3—3 : 1) пропускают над активированным древесным или животным углем (K) при 175—350° (275—325°). Газообразные продукты р-ции охлаждают до т-ры от 0 до —10°, несконденсировавшиеся газы подогревают до ~ 100° и возвращают в зону р-ции (отношение газов, возвращаемых в цикл, к свежим газам 1 : 1—20 : 1). При работе с неподвижным K объемная скорость 50—2000, при работе с псевдоожиженным K объемная скорость 10—40. I смешивают с HBr-газом, и смесь направляют в нагревательную стеклянную трубку, наполненную активированным углем, с объемной скоростью 300—600. Продукт конденсируют в ловушке при 0°, соединенной с холодильником и отделяют неизмененный I. Получаемую смесь изомерных C_3H_7Br разделяют ректификацией. В зависимости от т-ры трубки получают следующие результаты (указаны т-ра в °C, состав смеси в молях реагентов, пропускаемых в 1 час, конверсия **I** в мол.%, содержание $H_3CCH_2CH_2Br$ в % от веса смеси): 200, **I** 0,4, HBr 0,2, вода 1, 34,3, 7,6; 300, **I** 0,4, HBr 0,2, вода 1, 18,5, 18,9. В присутствии стеклянной ваты или пемзы H_3CCH_2-CH_2Br не образуется. Процесс можно осуществлять периодически.
В. Красева

65274 П. Синтез 3,3-диметил-1,5-дихлорпентана. Андерсон (Synthesis of 3,3-dimethyl-1,5-dichloropentane. Anderson Arthur William) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2769848, 6.11.56

3,3-диметил-1,5-дихлорпентан (I) (полупродукт для приготовления 4,4-диметилгептаметилендиамина) получают р-цией этилена (II) с 2,2-дихлорпропаном (III) в присутствии малых кол-в (0,5—25% от веса II) безводн. $AlCl_3$ (IV) при т-рах от —40° до +10° и давлении до 55 *ат*. Можно применять р-рители. Реактор должен иметь быстроходную мешалку, особенно если работают при низких давлениях. В качающийся автоклав помещают 113 *г* **III** и 11,3 *г* (10%) **IV**, охлаждают до —30°, нагнетают II под давл. 21 *ат* и поддерживают это давление, встряхивая смесь 1 час при —20°. Смесь выливают в 1 *л* холодной 20% HCl, органич. слой отделяют и перегоняют. Получают 22,6 *г* **III**, 4,1 *г* 2-метил-2,4-дихлорбутана (т. кип. 34—72°/15 *мм*; $n^{25}D$ 1,4126) и 56,4 *г* **I** (т. кип. 90—100°/13—15 *мм*, $n^{25}D$ 1,4640). Выход 40%, конверсия **III** 80%. Взаимодействием **I** и NaCN в тетрагидрофурфуриловом спирте при кипении может быть получен с выходом 88% 3,3-диметил-1,5-дицианопентан (т. кип. 195—196°/14 *мм*, $n^{23}D$ 1,4551), который гидрированием в жидком NH_3 водородом под давлением в присутствии катализатора (CoO) дает с выходом 92% 4,4-диметилгептаметилендиамин — исходное сырье для синтетич. смол.
Н. Дабагов

65275 П. Производство α,β-ненасыщенных спиртов. Финч, Ферман (Production of alpha, beta-unsaturated alcohols. Finch Harry De V., Furman Kenneth E.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2763696, 18.09.56

α,β-Ненасыщенные спирты получают каталитич. парофазным гидрированием соответствующих α,β-ненасыщ. альдегидов или кетонов при 210—280° (лучше при 215—240°) и 21—52,5 *ат*. В качестве исходных ненасыщ. карбонильных соединений можно брать: акролеин (I), α-метилакролеин, α-этилакролеин, кротоновый, тиглиновый, β-метилкротоновый, α,β-диметилкротоновый, β-этилкротоновый или коричный альдегиды, α-метил-β-изопропилакролеин, α-пентил- β-пропилакролеин, гексеналь-2, метилвинил-, этилвинил-, метилпропенил-, метилизопропенил-, винилциклогексил-, винилфенил-, циклогексенилизопропенил-, дипропенил-2-кетон, ундецен-5-он-4. Предпочтительно использовать низшие α,β-ненасыщ. альдегиды. Лучшие результаты получаются при использовании газообразной смеси, в которой отношение H_2 : ненасыщ. карбонильное соединение равно 10 : 1 — 15 : 1; исходную смесь можно разбавлять инертными газами (напр, N_2, CO_2); однако предпочтительно, чтобы исходная смесь содержала > 50 об.% H_2 и ненасыщ. карбонильного соединения. В состав катализатора должен входить Cd (в металлич. форме или в форме окиси или, что встречается чаще, в виде смесей металлич. Cd и CdO, в которых должно быть не менее 90% металлич. Cd) и один или больше тяжелых металлов I, II, VI и VIII групп периодической системы, обладающие гидрогенизационно-дегидрогенизационными свойствами (напр., Fe, Cu, Ag, Zn, Ti, Cr, Ni, Mo, W, Co и Mn в металлич. форме или в виде окисей или других соединений); лучшими катализаторами являются смеси, содержащие 3—30 вес.% Cd и 97—70 вес.% тяжелых металлов; в качестве носителей лучше брать пористые крем-

ниевые материалы (особенно диатомиты) в кол-ве 10—75 (лучше 20—50) % от веса катализатора. Р-цию проводят при 220—225° с катализатором на носителях и при 260—280° с катализатором без носителей. Процесс можно проводить периодически или лучше непрерывно; исходную смесь можно предварительно нагревать; непрореагировавшие в-ва могут быть возвращены в р-цию; скорость подачи исходной смеси может быть от 10 до 400 *молей/л* катализатора в 1 час. Катализатор готовят соосаждением $Cu(OH)_2$ и $Cd(OH)_2$ в различных относительных кол-вах, прибавлением NaOH к водн. р-ру соответствующих нитратов при перемешивании, фильтруют, осадок промывают водой до нейтр. р-ции, сушат при 100°, прокаливают при 400° 2—6 час., измельчают, таблетируют и восстанавливают в токе H_2 3 часа при 275—325°. В катализаторах К-1, К-2 и К-3 (К-1 74% Cu, 26% Cd; К-2 94% Cu, 6% Cd; К-3 50% Cu, 50% Cd) в качестве носителя использовано 28 вес.% Celite Analytical filter-aid; К-4 (74% Cu, 26% Cd) приготовлен без носителя. Газообразную смесь I и H_2 в мол. отношении 1 : 12 пропускают через нагретый катализатор со скоростью 90 *молей/л* катализатора в 1 час в течение 2 час., получают [при давл. 35 *ат* перечислены: катализатор, т-ра в °С, конверсия I в %, выход соответствующего спирта в %]: К-1 200, 66,1, 45,9; К-1, 225, 96,6, 51,8; К-1 270, 98,2, 32,7; К-1 320, 100, 3,6; К-2 200, 63,4, 43,5; К-2 226, 94,5, 51,7; К-2 280, 100, 21,3; К-4 225, 24, 40; К-4 300, 98, 49; К-4 300, 100, 26. Приведены также подробные данные по влиянию на выход кол-в носителя и относительных кол-в Cd и тяжелых металлов в катализаторах. Смесь H_2 и ненасыщ. карбонильного соединения в мол. соотношении 12 : 1 пропускают над К-1 при 225° и 35 *ат*, получают (перечислены: исходное соединение, конверсия в %, продукт р-ции, его выход в %): метилизопропенилкетон, 93, 2-метилбутен-1-ол-3, 36; α-метилакролеин, 95, α-метилаллиловый спирт, 75; кротоновый альдегид, 95, бутен-2-ол-1, 73.

Г. Швехгеймер

65276 П. Получение 2,2-диоксиметилпропана. Мейнхофер (Making 2,2-dimethylolpropane. Meinhofer Francis L.) [Trojan Powder Co.]. Пат. США 2778858, 22.01.57

Хороший выход чистого 2,2-диоксиметилпропана (I) получают при конденсации 1 моля изомасляного альдегида (II) с 2 молями CH_2O в присутствии 1 моля гидрата окиси щел. металла (напр., NaOH) при 60—85°. Промежуточно образующийся формилизобутиральдоль не выделяется (при попытках выделения альдоль получен с низким выходом). CH_2O можно использовать в виде 37%-ного и водн. р-ра, однако можно брать часть или весь CH_2O в виде полимера; в последнем случае нужно добавлять такое кол-во воды, чтобы ее общее кол-во в реакционной смеси было $\geqslant$ 45%. Щелочь лучше брать в виде 45%-ного водн. р-ра и прибавлять при энергичном перемешивании к смеси альдегидов с такой скоростью, чтобы т-ра смеси за 3—5 мин. поднялась до 60—80° (обычно 68—75°) после прибавления первых 5% р-ра щелочи (обычно, если используют формалин, II и 45%-ный водн. р-р NaOH, прибавление щел. р-ра прекращают, когда т-ра смеси поднимается до 30°, после этого т-ра самопроизвольно поднимается до 70—75°), а затем прибавляют остальной щел. р-р, удерживая т-ру смеси в нужных пределах. Приводится график зависимости выхода I от т-ры р-ции, из которого видно, что лучший выход (> 90%) получается при 65—80°. К смеси 221 ч. 98%-ного II и 489 ч. 37%-ного р-ра CH_2O, охлажденной до 3°, постепенно прибавляют при перемешивании р-р 123 ч. NaOH в 150 ч. воды, когда т-ра смеси поднимается до 31°, прибавление щел. р-ра прекращают, смесь охлаждают так, чтобы т-ра за 4,9 мин. поднялась до 75°, когда увеличение т-ры прекратится, продолжают прибавление щелочи с такой скоростью, чтобы общее время прибавления было 33 мин., а охлаждением т-ру смеси удерживают при 70—74°, смесь перемешивают еще 10 мин., подкисляют H_3PO_4 до pH 5—6, подвергают непрерывной экстракции C_6H_6, экстракт охлаждают и продукт отфильтровывают, получают 285 ч. **I**, т. пл. 130—130,5° (чистота 98,5%); выход 91,3%. Если р-цию проводят аналогично за исключением того, что щелочь прибавляют за 29 мин. и после этого перемешивают смесь 2 часа перед подкислением (H_3PO_4), то получают I. с выходом 92,3% (чистота 99,3%), т. пл. 129,5—130°. К смеси 73,5 *г* 98%-ного II и 81,5 *г* 37%-ного р-ра CH_2O, охлажденной до 0°, прибавляют 9,1 *г* водн. р-ра NaOH (получен растворением 41 *г* NaOH в 50 *г* воды), причем устанавливается pH ~ 7, охлаждением удерживают т-ру смеси ниже 75°, после окончания экзотермич. р-ции смесь выдерживают 30 мин. при 60—85°, при этом в реакционной смеси образуется промежуточный альдоль, затем добавляют 81,5 *г* 37%-ного р-ра CH_2O и остальную часть щел. р-ра (всего 1 моль NaOH), удерживая т-ру при ~ 70°, смесь дополнительно перемешивают некоторое время, подкисляют H_3PO_4, непрерывно экстрагируют C_6H_6, охлаждают экстракт, получают **I**, выход 90,4%; в первой фазе р-ции вместо NaOH можно использовать Na_2CO_3 без уменьшения выхода и увеличения времени р-ции, но при несколько более высокой т-ре; продукт первой стадии р-ции — альдоль, может быть использован в качестве промежуточного соединения для синтеза других в-в.

Г. Швехгеймер

65277 П. Получение водорастворимых продуктов конденсации. Вагнер, Шульц (Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Kondensationsprodukten. Wagner Hans, Schultz Hermann) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 967515, 14.11.57

Смеси многоатомных спиртов получают гидратацией акролеина (I) в присутствии сильной минер. к-ты и восстановлением продукта р-ции без предварительной очистки при нейтр. или слабокислой р-ции. I растворяют в ~ 4-кратном кол-ве воды, подкисленной H_2SO_4 до pH 1—1,5, и оставляют на 2 дня при 35°. К полученному р-ру, нейтрализованному NaOH до pH 6—6,5, добавляют скелетный Ni в кол-ве 3—5% от веса I и гидрируют при 70—80° и давлении H_2 100 *ати*. Катализатор отделяют от р-ра, отгоняют воду в вакууме, остаток ректифицируют, т. кип. 90—170°/6 *мм*. 56 *г* свежеперегнанного **I**, стабилизированного гидрохиноном, растворяют в 200 *г* воды, добавляют 5 *мл* 30%-ной H_2SO_4 и оставляют р-р на 48 час. при 35—40°. I гидратируется на 96,5%. Полученные оксиальдегиды восстанавливают амальгамой Na при pH $\geqslant$ 7, регулируемом добавлением H_2SO_4. Р-р отделяют от Hg и упаривают. Na_2SO_4 осаждают добавлением CH_3OH и отфильтровывают, фильтрат фракционируют в вакууме. Получают смесь многоатомных спиртов, т. кип. 85—170°/5 *мм*. Вес неперегоняющегося остатка < 5% от взятого **I**. Восстановление продукта гидратации можно проводить амальгамированным Al. Получаемые продукты, содержащие, кроме пропиленгликоля-1,3, другие многоатомные спирты, можно применять для замены глицерина в косметич. препаратах, тормозных жидкостях, высокотемпературных банях. Этерификацией продуктов можно получать высококипящие р-рители, пластификаторы или смазочные в-ва, этерификацией многоосновными к-тами — искусств. смолы.

В. Красева

65278 П. Удаление солей из растворов многоатомных спиртов. Нентвиг, Шнелль (Verfahren zum Entfernen von Salzen aus Lösungen von mehrwerti-

gen Alkoholen. Nentwig Joachim, Schnell Hermann) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 967552, 21.11.57

При удалении солей из р-ров триоксиметилэтана, триоксиметилпропана (I), пентаэритрита или сорбита посредством ионообменных смол (ИС) (сульфированный трехмерный полистирол, фенолформальдегидные смолы, содержащие COOH-, фенольные OH-, первичные или вторичные аминогруппы или четвертичные аммониевые группы) в качестве р-рителей используют нерастворимые или частично растворимые в воде одноатомные спирты или их смеси, напр. *н*-C_4H_9OH, $C_5H_{11}OH$, $C_6H_5CH_2OH$, метилциклогексанол или (предпочтительно) циклогексанол (II). ИС можно обрабатывать спирт. р-ры многоатомных спиртов, полученные при экстракции их водн. р-ров, содержащих HCOONa (III), $Ca(OOCH)_2$, $CaSO_4$. При этом способе увеличивается емкость ИС и облегчается их регенерация. Р-р I в II, содержащий 18% I, 8% воды и 0,3% III (получен экстрагированием водн. р-ра I, загрязненного III, при помощи II), пропускают последовательно со скоростью 1,3—2 *л/час* через две колонны, одна из которых содержит 1 *л* сульфированного трехмерного полистирола (емкость по CaO 45—50 *г* на 1 *л*; из водн. р-ра), а другая 1 *л* ИС, содержащей вторичные аминогруппы (емкость по CaO 25—30 *г/л*; из водн. р-ра). После пропускания 45 *л* р-ра получают р-р, зольность которого составляет 0,003%. Для регенерации ИС колонны медленно заполняют водой, поступающей снизу, при этом четко и без потерь отделяется органич. слой, а затем промывают, соответственно, разб. к-той или щелочью и вымывают водой. При повторном обессоливании р-ра I его подают сверху, постепенно удаляя воду. Емкость кислой ИС в этих условиях составляет 56 *г* CaO на 1 *л*, емкость основной ИС 36 *г* CaO на 1 *л*. При аналогичной обработке I, содержащего 1,5% III, в виде р-ра (20% I, 6% воды и 74% II, электропроводность $50 \cdot 10^{-6}\ \Omega^{-1}$ *см*$^{-1}$, содержание солей 0,3%, зольность 0,2%) получают р-р с электропроводностью $0,5 \cdot 10^{-6}\ \Omega^{-1}$ *см*$^{-1}$ (содержание III 0,001%, зольность 0,002%). Очищ. многоатомные спирты пригодны для получения алкидных смол.

В. Красева

65279 П. Производство хлораля. Стивенс, Камян, Селлерс (Production of chloral. Stevens Henry C., Kaman Andrew J., Sellers John W.) [Columbia-Southern Chemical Corp.]. Пат. США 2759978, 21.08.56

Хлораль (I) получают р-цией трихлорэтилена (II) с HOCl в жидкой фазе при —40° +30°. Можно добавлять II к водн. HOCl или наоборот. Т-ра р-ции выбирается с таким расчетом, чтобы р-р HOCl при данной конц-ии оставался жидким. Лучше использовать конц-ию HOCl 3 *M* или выше (чем выше конц-ия HOCl, тем выше выход I) и поддерживать ее до превращения $\geqslant 50\%$ II, что достигается прибавлением II к избытку конц. HOCl. Необходимо, чтобы р-р HOCl не содержал (или содержал $< 10^{-5}\%$) свободного Cl_2; для удаления Cl_2 р-р HOCl продувают воздухом при охлаждении льдом. I выделяют из смеси экстракцией эфиром, фракционной разгонкой смеси после нейтр-ции смеси или выделением из водн. дистиллята, полученного азеотропной отгонкой с C_6H_6, *н*-гексаном и другими азеотропобразователями, в последнем случае из оставшейся в кубе смеси отгоняют чистый I; можно выделять I отгонкой из водн. дистиллята, подкисленного H_2SO_4. К 657 *г* II при перемешивании и 5—10° прибавляют 1615 *мл* 3,1 *M* водн. HOCl в течение 105 мин., перемешивают 50 мин. при 5—10°, добавляют 270 *мл* 15%-ного (вес.%) водн. р-ра Na_2SO_3, органич. слой промывают водой (2 × 100 *мл*), 100 *мл* 10%-ного водн. р-ра Na_2CO_3, 50 *мл* воды и 100 *мл* насыщ. водн. р-ра NaCl, все промывные воды экстрагируют 100 *мл* эфира, который объединяют с органич. слоем; водн. слой из р-ции (2100 *мл*) экстрагируют 50 *мл* петр. эфира и делят на две равные части; одну часть экстрагируют эфиром (2 × 1000 *мл*), эфирн. р-р промывают 10%-ным водн. р-ром Na_2CO_3 (2 × 50 *мл*), отгоняют эфир, в остатке получают 96 *г* I; вторую часть водн. слоя отгоняют с колонкой до тех пор, пока не пойдет дистиллят с $n^{20}D$ 1,3332, дистиллят содержит 102,2 *г* I; из органич. слоя получают 0,43 моля II, 2,53 моля C_2HCl_5 и 0,06 моля $Cl_2CHCOCl$; превращение II 91%, выход I (считая на вошедший в р-цию II) 30%. Подобным образом (прибавляют II к HOCl) получают [перечислены: изменения в методике, конц-ия HOCl в *M*, конверсия II в %, выход (считая на вошедший в р-цию II) I и $CHCl_3$ в %]: —, 3, 4, 81, 40, 44; т-ра 15—20°, 2, 8, 73, 37, 52; т-ра 15—20°, перемешивание прекращено после добавления II, 3, 1, 69, 38, 48; т-ра —5°, —8°, 3, 2, 69, 44, 48; 15—20°, 1, 5, 50, 28, 62; т-ра —18°, —20°, на 1 моль HOCl прибавляют 0,59 моля II, 7,7, 97, 73, 21. Процесс можно проводить непрерывно, если из реакционной зоны, содержащей нужную смесь, непрерывно или периодически удалять часть смеси с одновременным добавлением необходимых кол-в реагентов; из удаленной части смеси отделяют I, а непрореагировавшие реагенты возвращают в процесс.

Г. Швейгеймер

65280 П. Метод получения карбонильных соединений каталитическим дегидрированием спиртов. Клопфер, Кюнчер, Поль (Verfahren zur Herstellung von Carbonylverbindungen durch katalytisches Dehydrieren von primären oder sekundären Alkoholen. Klopfer Oskar, Küntscher Wolfgang, Pohl Walter) [VEB Leuna — Werke «Walter Ulbricht»]. Пат. ГДР 10097, 26.07.55

Для каталитич. дегидрирования первичных или вторичных спиртов вместо применявшихся ранее Cu- и Zn-катализаторов или высокопроцентных сплавов этих металлов с железом предложен более дешевый и удобный в эксплуатации катализатор, эффективный при более низкой т-ре: тонкослойное цинковое покрытие на железном или стальном носителе. Zn может наноситься на основу в расплавленном состоянии электролитич. или диффузионным (обработка парами цинка) методом. Катализатор применяют в виде башенной насадки из цилиндров, сетки, пластин, шаров, колец Рашига и др. Через трубчатую печь, наполненную (41 *л*) кольцами Рашига с диам. 15 *мм* и толщиной стенки 0,36 *мм*, изготовленных из оцинкованных диффузионным методом железных листов, пропускают чистый циклогексанол со скоростью 25 *кг* в 1 час в течение 93 дней при т-ре в начале 380°, под конец до 435° и получают 55 310 *кг* конденсата и 9000 *м*^{3} H_2. Циклогексанол превращался в циклогексанон со средним выходом 77%; побочные продукты: 0,5% гексан, 0,1% фенол. Аналогично могут быть превращены в кетоны метил- и диметилциклогексанол, а также получены $CH_3CH_2CH_2CHO$, $CH_3COC_2H_5$, CH_3COCH_3 с выходами 85—90% соответственно из бутанола, бутанола-2, изопропанола.

В. Вдовин

65281 П. Способ получения алифатических альдегидов из нитрилов. Плинингер (Verfahren zur Herstellung von aliphatischen Aldehyden aus Nitrilen. Plieninger Hans) [Knoll A.-G., Chemische Fabriken]. Пат. ФРГ 957029, 31.01.57

Алифатические альдегиды получают гидрированием нитрилов в присутствии металлов VIII группы периодической системы и семикарбазида при 0—100° и 1—200 *ати*, с последующим расщеплением образующихся семикарбазонов, причем семикарбазид может быть практически количественно регенерирован. 11,7 *г*

бензилцианида, 16,8 *г* солянокислого семикарбазида (I), 12,3 *г* CH_3COONa (II), 12 *г* скелетного Ni-катализатора (III) и 100 *мл* 50%-ного C_2H_5OH встряхивают в автоклаве при 30° и давл. H_2 70 *ати* в течение 3 час. По окончании гидрирования содержимое автоклава фильтруют и получают семикарбазон фенилацетальдегида (т. пл. 153° из воды). Семикарбазон нагревают с 20 *мл* 30%-ного формалина и экстрагируют альдегид эфиром. Выход 70%. Водн. р-р упаривают с разб. HCl-к-той и получают 14 *г* I. Аналогично из 4-метоксибензилцианида получают семикарбазон 4-метоксифенилацетальдегида (т. пл. 170—172°), из которого в виде бесцветного масла с выходом 80% получают свободный альдегид. 5 *г* ацетонитрила, 21 *г* I, 15 *г* II, 5 *г* III и 100 *мл* воды при т-ре ~ 20° и давл. H_2 100 *ати* гидрируют несколько часов. После поглощения 1 моля H_2 процесс прерывают, смесь фильтруют и охлаждают, причем выделяется семикарбазон ацетальдегида, т. пл. 176°. Последний обрабатывают 2 н. H_2SO_4 и отгоняют свободный альдегид с водяным паром от сульфата семикарбазида. Выход 50%. 10 *г* β-индолилацетонитрила, 16,8 *г* I, 12,3 *г* II, 12 *г* III и 100 *мл* 50%-ного C_2H_5OH гидрируют при 30° и давл. H_2 70 *ати* 3 часа. Получают семикарбазон β-индолилацетальдегида, т. пл. 150°, выход 60%. 8 *г* динитрила янтарной к-ты, 33,5 *г* I, 24,6 *г* II, 8 *г* III и 60 *мл* воды гидрируют при т-ре ~ 20° и давл. H_2 50 *ати*. После поглощения 1 моля H_2 процесс прерывают, смесь фильтруют. Из фильтрата при стоянии кристаллизуется β-цианпропионовый альдегид с выходом 60%, т. пл. 170° (из воды). Нагреванием его с 5 *мл* 30%-ного формалина получают свободный альдегид. Экстракцией катализатора кипящей водой получают небольшое кол-во *бис*-семикарбазона янтарного диальдегида, т. пл. 188°. Аналогично из адиподинитрила получают с выходом 50% семикарбазон адипиндиальдегида, т. пл. 206°. Свободный альдегид получают обработкой семикарбазона 2 н. H_2SO_4. Б. Дяткин

65282 П. **Получение α-ацетокси-β-кетобутирацилаля. Плинингер, Мюллер** (Verfahren zur Herstellung von α-Acetoxy-β-ketobutyracylal. Plieninger Hans, Müller Rolf) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1011874, 19.12.57

Диалкилацеталь β-кетобутиральдегида вводят в р-цию [возможно в среде р-рителя, напр., C_6H_6, $C_6H_5CH_3$, $C_6H_4(CH_3)_2$, дибутилового, диамилового эфира, диоксана или лучше CH_3COOH (I)] с $Pb(OCOCH_3)_4$ (II). Р-ция идет, напр., по схеме: $CH_3COCH_2CH(OCH_3)_2 + II \rightarrow CH_3COCH(OCOCH_3)CH(OCH_3)(OCOCH_3) + Pb(OCOCH_3)_2 + CH_3OH$. 350 *г* II, содержащего I (получен из 600 *г* Pb_3O_4), суспендируют в 300 *мл* лед. I, к суспензии прибавляют 82 *г* диметилацеталя β-кетобутиральдегида и смесь нагревают при перемешивании до начала кипения. После конца экзотермич. р-ции (несколько минут) горячий р-р охлаждают, I отгоняют в вакууме при ~ 40°, остаток растирают с эфиром, р-р отделяют, твердое в-во 4 раза промывают р-ром Na_2CO_3, сушат над K_2CO_3, эфир отгоняют, остаток фракционируют. Отбирают 37 *г* α-ацетокси-β-кетобутирацилаля, $n^{25}D$ 1,4393, т. кип. 142°/15 *мм*. В. Красева

65283 П. **Получение α-хлор-α-метилалифатических кислот и их хлорангидридов. Кандигер, Питерсон, Айкенберри** (Preparation of α-chloro-α-methyl aliphatic acids and acid-chlorides. Kundiger Donald G., Peterson Joe G., Ikenberry Ernest A.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2778851, 22.01.57

Метод получения соединений ф-лы $R(CH_3)CClC(O)X$ (R — неразветвленный алкил, содержащий 1—6 атомов C; X — OH или Cl), заключающийся в р-ции 1,1,1-трихлор-2-метилалканолов-2 ф-лы $R(CH_3)C(OH)CCl_3$ (I) с H_2SO_4 [конц-ия от 90 (лучше 95) вес.% до 106%] при 10—75° (лучше при 10—40°). Если необходимо получить хлорангидрид как главный продукт, р-цию проводят при 10—60° и конц-ии H_2SO_4 97—106%, которую берут в кол-ве 1—2 (лучше 1,5—1,8) моля 100%-ной H_2SO_4 на 1 моль спирта. Исходный спирт должен содержать 0,5—5 вес.% воды, иначе р-ция проходит слишком бурно и возможны потери продукта. Для получения к-ты р-цию проводят с H_2SO_4 (≥ 1 моля на 1 моль спирта) конц-ии 90—98 вес.%, а в исходный спирт добавляют 2—5% воды; при использовании 95%-ной H_2SO_4 р-цию проводят при 20—70°, применение 90%-ной H_2SO_4 требует т-ры 45—75°; охлажд. реакционную смесь разбавляют водой и выделяют продукт. Можно проводить р-цию в инертных р-рителях (напр., насыщ. углеводороды, C_6H_6, $C_6H_5CH_3$, C_6H_5Cl, CCl_4, CH_2Cl_2); небольшие кол-ва р-рителей используют для уменьшения вспенивания. При получении хлорангидридов постепенно прибавляют H_2SO_4 к спирту при перемешивании и охлаждении; при получении к-т порядок добавления реагентов может быть любой. Р-цию можно проводить непрерывным или полунепрерывным способом, подавая H_2SO_4 и спирт в нужных соотношениях в зону р-ции со скоростью, достаточной для полной р-ции, часть реакционной смеси отбирают и отделяют хлорангидрид, а H_2SO_4 возвращают в процесс. Исходные 1,1,1-трихлор-2-метилалканолы-2 получают взаимодействием соответствующих кетонов $RCOCH_3$ с $CHCl_3$ в присутствии порошкообразных сильных щелочей (напр., KOH). К 1 *л* 95,5%-ной H_2SO_4 прибавляют при перемешивании и 35—45° 933 *г* порошкообразного I (R — CH_3) (**Ia**) (содержит 0,5 моля воды на каждый моль спирта) в течение 25 мин., смесь выливают на 2,5 *кг* измельченного льда, органич. слой отделяют, водн. слой экстрагируют эфиром, органич. слой и эфирный слой объединяют и извлекают из них к-ты р-ром Na_2CO_3, промывают водой и присоединяют промывки к щел. р-ру, водн. экстракт промывают эфиром и подкисляют (конц. HCl), продукт отделяют, а водн. слой экстрагируют эфиром и присоединяют эфирный экстракт к основному кол-ву к-т. Разгонкой получают α-хлоризомасляную к-ту (II), выход 83,6%, т. кип. 93—95°/20 *мм*. К 372 *г* измельченного полугидрата **Ia** прибавляют по каплям 174 *мл* 100%-ной H_2SO_4 при перемешивании и 20—33° (охлаждение и регулирование скорости прибавления H_2SO_4); для уменьшения вспенивания добавляют 10 капель петр. эфира; после окончания р-ции быстро отделяют верхний слой, получают 160 *мл* хлорангидрида II; слой H_2SO_4 выливают на 1000 *г* льда, получают 60 *г* II. Аналогично из 558 *г* полугидрата **Ia** и 263 *мл* 100%-ной H_2SO_4 получают хлорангидрид II, выход 43%, т. кип. 53—61°/98—100 *мм*, и II, выход 33,7%, т. кип. 84—90°/20 *мм*. Подобным образом из 1 моля I (R — C_2H_5) и 1,7 моля 100%-ной H_2SO_4 получают хлорангидрид α-хлор-α-метил-*н*-масляной к-ты. Аналогично из 1,1,1-трихлор-2-метилпентанола-2, 1,1,1-трихлорметилгексанола-2 или 1,1,1-трихлор-2-метилоктанола-2 и H_2SO_4 получают α-хлор-α-метилвалериановую, α-хлор-α-метилкапроновую или α-хлор-α-метилкаприловую к-ту соответственно, а также соответствующие хлорангидриды. Г. Швехгеймер

65284 П. **Выделение кислот из водных растворов смесей их солей. Франк, Фостер** (Process for recovery of acids from aqueous mixtures of salts of the acids. Frank Charles E., Foster Walter E.) [National Distillers Products Corp.]. Пат. США 2790002, 23.04.57

Действием на конъюгированные диолефины (напр., бутадиен) тонкоизмельченного Na или K в эфире, в присутствии небольшого кол-ва полициклич. ароматич. углеводорода при т-ре $< 0°$ получают смесь диметаллич. производных димеризованного олефина (в случае

бутадиена и Na — смесь ди-Na-производных изомерных октадиенов). Карбонизацией этой смеси при т-ре $< 0°$ с последующим гидрированием получают смесь солей дикарбоновых к-т, содержащую немного одноосновных к-т. Патентуется способ выделения себациновой к-ты (I) из смеси к-т, полученной указанным образом. Для этого водн. р-р щелочно-металлич. солей подкисляют HCl или H_2SO_4 до pH ~ 1, отфильтровывают органич. к-ты и обрабатывают осадок и фильтрат инертным ароматич. углеводородом (C_6H_6), селективно растворяющим органич. к-ты, отличающиеся от I. Остаток является практически чистой I. Из р-ра в углеводороде выделяют одноосновные к-ты и смесь 2-этилпробковой и 2,2'-диэтиладипиновой к-ты. К 550 ч. смеси (получена карбонизацией и гидрированием ди-Na-октадиенов), содержащей 101 ч. органич. к-т, при 70—80° прибавляют 12 н. HCl до pH ~ 1. Смесь охлаждают, осадок отфильтровывают, отжимают и высушивают. Сухой остаток промывают 3 раза по 220 ч. горячего C_6H_6 и сушат. Получают 30 ч. I, т. пл. 131,5—132,5°. Водн. фильтраты экстрагируют 3 раза по 110 ч. C_6H_6, экстракты присоединяют к бензольному р-ру, полученному при промывке осадка, и обесцвечивают газовой сажей. После удаления C_6H_6 остается 70 ч. смеси 2-этилпробковой и 2,2-диэтиладипиновой к-т, содержащей немного одноосновных к-т и I, которую отделяют перегонкой. Приведена схема процесса.

В. Красева

65285 П. Усовершенствование процесса каталитического окисления газообразных продуктов (Perfectionnements apportés aux procédés d'oxydation catalytique des produits gazeux) [Soc. Française d'Oxy-Catalyse Oxy-France]. Франц. пат. 1125041, 23.10.56

Из потока газов, направляемых на каталитич. окисление, отделяют часть, которую подогревают до т-ры нужной для начала р-ции и пропускают через 1-ю батарею (Б) с катализатором окисления, окисленный продукт, перегретый за счет тепла р-ции, смешивают с основным потоком газов и направляют во 2-ю Б. Кол-во газа, поступающего в 1-ю Б, время прохождения газа над катализатором и поверхность катализатора рассчитывают так, чтобы после смешения с основным потоком газа смесь имела т-ру, нужную для начала р-ции. Т-ру газов, выходящих из 1-й Б, можно понизить разб. воздухом. Для регулирования т-ры выходящих газов можно установить последовательно или параллельно несколько дополнительных Б. Применение указанного процесса позволяет уменьшить затраты на подогрев газов, поступающих на окисление. Приведена схема установки.

В. Красева

65286 П. Способ приготовления ацилпероксидов (Verfahren zur Herstellung von Acylsuperoxyden) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 934592, 27.10.55

Ацилпероксиды (А), в особенности замещ. перекиси бензоила, получают взаимодействием хлорангидридов соответствующих органич. к-т и перекисей металлов или H_2O_2 в присутствии щелочей, с добавками (Д) поверхностноактивных растворимых в воде органич. в-в, не взаимодействующих с перекисями, причем А образуются в виде влажного мелко кристаллич. рыхлого порошка. В качестве Д применяют, напр., алкилированные или аралкилированные нафталинсульфокислоты и продукты оксиэтилирования алкилфенолов, сульфонаты жирных спиртов и т. д. Конц-ию А можно изменять, осаждая или смешивая их с карбонатом кальция, фосфатами, силикатами и др. При смешении влажных А с безводн. кристаллич. солями, которые могут содержать кристаллизационную воду, получают сухие А, не содержащие комков. К р-ру 230 вес. ч. NaOH (40° Bé) в 1200 вес. ч. H_2O, охлажденного до 0°, добавляют 2,5 вес. ч. 35%-ной пасты метилтаурида олеиновой к-ты (I), 130 вес. ч. H_2O_2 и при быстром перемешивании добавляют по каплям 280 вес. ч. C_6H_5COCl при т-ре $< 10°$. После исчезновения запаха C_6H_5COCl перекись бензоила отсасывают, промывают водой и снова отсасывают. Вместо H_2O_2 можно применять эквивалентное кол-во BaO_2, CaO_2, Na_2O_2 и другие. Вместо I можно применять 10 вес. ч. Na-соли олеилового эфира оксиэтаннафталинсульфокислоты или 5 вес. ч. диизобутилнафтилсульфоната натрия. Аналогично, применяя р-р 230 вес. ч. NaOH в 1200 вес. ч. H_2O, 5 вес. ч. олеилового спирта, обработанного 20 молями окиси этилена, 130 вес. ч. 30%-ной H_2O_2 и 350 вес. ч. *м*-ClC_6H_4COCl, получают (*м*-$ClC_6H_4COO)_2$; (*м*-$CH_3C_6H_4COO)_2$ получают, применяя бензоилнафтилсульфонат натрия. Из 120 вес. ч. H_2O, 23 вес. ч. NaOH, 0,25 вес. ч. I, 13 вес. ч. 35%-ной H_2O_2, 28 вес. ч. C_6H_5COCl и 90 вес. ч. $Ca_3(PO_4)_2$ после отсасывания получают однородный порошок с влажностью $\sim 25\%$. Для получения практически сухой перекиси бензоила тщательно смешивают 106 *г* 63%-ной перекиси со 172 *г* мелкоизмельченного $Ca_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ и 172 *г* безводн. Na_2SO_4; сухой порошок содержит 15% $(C_6H_5COO)_2$.

В. Вдовин

65287 П. Получение амидов карбоновых кислот. Граф (Verfahren zur Herstellung von Carbonsäureamiden. Graf Roderich) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 1010958, 28.11.57

Углеводороды, содержащие по крайней мере 1 ароматич. кольцо (C_6H_6, $C_6H_3CH_3$, кумол, додецилбензол, ксилол, нафталин, антрацен, циклогексилбензол, дифенил, а также C_6H_5Cl, C_6H_5F) при взаимодействии с $OC{=}NSO_2Cl$ (получают по пат. ФРГ 928896, см. РЖХим, 1956, 62766) в присутствии катализатора р-ции Фриделя-Крафтса ($AlCl_3$, $FeCl_3$, комплексные соединения, напр. Na — Al-хлорид) с последующим гидролизом дают амиды соответствующих к-т. Р-цию конденсации можно проводить в присутствии р-рителей (CCl_4, $C_6H_5NO_2$). К охлаждаемой перемешиваемой смеси 80 ч. C_6H_6 и 14 ч. $OC{=}NSO_2Cl$ постепенно прибавляют при 20—30° 28 ч. $AlCl_3$. Т-ру повышают до 40°, затем выдерживают смесь еще 1 час. при 55°. Реакционную массу выливают на лед, C_6H_6 отгоняют с паром. При охлаждении остатка выпадает 8—10 ч. $C_6H_5CONH_2$, т. пл. 125—126°.

Б. Фабричный

65288 П. Получение амида янтарной кислоты. Фрацца, Уэбб (Preparation of succinamide. Frazza Everett Joseph, Webb Richard Lansing) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2791610, 7.05.57

1 моль $NCCH_2CH_2CN$ (I) гидратируют 2,2 моля H_2SO_4 при 70—80° в течение 15—90 мин. (15—40 мин. при периодич., 45—75 мин. при непрерывном проведении процесса), причем образуется сульфат II [II — $H_2NCO(CH_2)_2CONH_2$]. Р-р 232,2 ч. H_2SO_4 и 39,6 ч. воды при размешивании нагревают до 70° и в течение 12 мин. к нему прибавляют 80 ч. I при 70—75° и выдерживают при этой т-ре еще 25 мин. Массу выливают в охлаждаемую, перемешиваемую смесь 135 ч. конц. водн. р-ра NH_3 и 800 ч. воды. Осадок отфильтровывают, растирают с 200 ч. воды, отсасывают и высушивают. Получают 106,2 ч. (91,6%) II. При гидратации I в течение 20 мин. при 90—100° выход составляет всего лишь 51%. II является полупродуктом для дальнейших синтезов, в частности для получения синтетич. смол.

В. Красева

65289 П. Очистка акрилонитрила. Мот (Purification of acrylonitrile. Maute Robert L.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2784217, 5.03.57

Акрилонитрил (I), содержащий метилвинилкетон (II), обрабатывают (желательно при повышенной т-ре) небольшим кол-вом фенилгидразина или 2,4-динитро-

фенилгидразина, взятым в избытке по отношению к II, в присутствии H_2SO_4, H_3PO_4 или (предпочтительно) HCl, взятой в кол-ве, достаточном для того, чтобы pH реакционной смеси был < 7. К 800 *г* неочищ. I, содержащего ~ 700 вес. ч. II на 10^6 вес. ч. I, прибавляют 2,4-динитрофенилгидразин (1 вес.% от веса неочищ. I) в 10 *мл* 36%-ной HCl. Смесь кипятят ~ 5 час. при ~ 78°, затем отгоняют очищ. I, свободный от II. Р-р 1 *г* фенилгидразина в 100 *мл* 2 н. HCl прибавляют при ~ 20° к 100 *г* неочищ. I, содержащего 500 вес. ч. II на 10^6 ч. I, смесь встряхивают 1 мин., слои разделяют, очищ. I перегоняют. Содержание II в очищ. I падает до 140 ч. II на 10^6 ч. I (определено полярографически). Очищ. I пригоден для получения синтетич. волокон и смол. Б. Фабричный

65290 П. **Способ выделения синильной кислоты из хвостовых газов при производстве акрилонитрила.** Мюллер (Verfahren zur Rückgewinnung der Blausäure aus den Reaktionsabgasen, die bei der kontinuierlichen Herstellung von Acrylsäurenitril aus Acetylen und Blausäure erhalten werden. Müller Wilhelm) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1007768, 17.10.57

Найдено, что ZnO или CdO, взмученные в воде, связывают HCN, образуя труднорастворимые цианиды. Р-ция не сопровождается омылением акрилонитрила (I) или образованием динитрила янтарной к-ты. При употреблении ZnO достигают полного поглощения HCN. Во избежание конденсации I в суспензии ZnO процесс проводят при 90—100° (ZnO при этом используется на 70—80%). HCN из цианидов выделяют подкислением H_2SO_4 при 90°. Нейтр-цией рассчитанным кол-вом NaOH вновь выделяют пригодную для работы окись. Процесс проводят в двух последовательно соединенных абсорберах. Для получения I через катализатор (кислый р-р CuCl) при 80° 12 час. непрерывно пропускают 354 *г* HCN и 283 *г* C_2H_2 (в соотношении 1,25 : 1). Выходящую смесь газов пропускают через промывную колонку. В промывных водах остается 480 *г* I, 78 *г* HCN и 70 *г* нитрила молочной к-ты. Аналогично полученную из 308 *г* HCN и 261 *г* C_2H_2 (1,18 : 1) реакционную смесь до промывки водой пропускают через взвесь 300 *г* ZnO в 1 *л* воды при 90°, выходящие газы промывают водой, в промывных водах найдено: 431 *г* I, 37,2 *г* CH_3CHO и 4 *г* HCN. Из суспензии ZnO и цианидов после подкисления H_2SO_4 получают 75 *г* HCN. Полученную в тех же условиях из 300 *г* HCN и 250 *г* C_2H_2 (1,2 : 1) реакционную смесь пропускают при 90° через суспензию 500 *г* CdO в 1 *л* воды, промывные воды в этом случае содержат 420 *г* **I**, 42,3 *г* CH_3CHO и 6 *г* HCN. Из суспензии после разложения H_2SO_4 получают 71 *г* HCN. Г. Повх

65291 П. **Получение нитрилов из амидов.** Клапрот (Preparation of nitriles from amides. Klapproth William J., Jr) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2783264, 26.02.57

Алифатические (насыщ. и ненасыщ.) и ароматич. нитрилы получают из соответствующих амидов, взаимодействием последних с имидодисульфатом аммония $[NH(SO_3NH_4)_2]$ (I) или нитрилотриаммонийсульфатом $[N(SO_3NH_4)_3]$ (II). Этот метод выгодно отличается от дегидратации амидов сульфаматом аммония (III), так как I и II получают из NH_3 и SO_3 без последующей очистки; на 1 моль амида применяют 0,5 моля I или $\frac{1}{3}$ моля II, тогда как III требуется 1 моль. Процесс идет по ур-ниям: $RCONH_2 + NH(SO_3NH_4)_2 \rightarrow RCONHSO_3NH_4$ (IV) + $NH_2SO_3NH_4$; **IV** → $RCN + NH_4HSO_4$. Нитрилы легко выделяются из реакционной массы отгонкой при нормальном или пониженном давлении. 60,5 ч. бензамида и 53 ч. I нагревают при 120°, затем т-ру повышают до 198—210° и отгоняют бензонитрил, выход 90,5%. Аналогично из бутирамида и I получают бутиронитрил, выход 91,5%, из каприламида и 51 ч. II получают капронитрил, выход 88%. Т. Сладкова

65292 П. **Получение эфиров замещенных α-цианкарбоновых кислот.** Коше, Розенталь (Verfahren zur Herstellung von substituierten α-Cyancarbonsäureestern. Kosche Horst, Rosenthal Otmar) [Henkel & Cie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 1011873, 19.12.57

Эфиры циануксусной к-ты (избыток) вводят в р-цию с соединениями, содержащими двойную C=C-связь и имеющими ⩾4 атомов C (в частности с ненасыщ. к-тами) при 50—160° в присутствии в-в, образующих свободные радикалы, напр. диацилперекисей (0,01—0,2 моля на 1 моль исходного эф.), и (или) под действием актиничного света. Применяемые ненасыщ. соединения могут принадлежать к алифатич. или циклоалифатич. ряду и содержать один или несколько заместителей (NH_2-, NO_2-, OH-, SO_3H-, OCH_3-, COOH-группы или галоид). К нагреваемой в атмосфере CO_2 смеси 2 молей 94,5%-ного метилового эфира ундециленовой к-ты [йодное число (ИЧ) 121] и 0,29 моля $(C_6H_5CO)_2O_2$ (I) постепенно прибавляют при перемешивании 6 молей $NCCH_2COOC_2H_5$ (II). Р-ция начинается при 80—90°, охлаждением смеси т-ру поддерживают 2 часа на уровне 110—120°, общая продолжительность р-ции 4 часа. Непрореагировавшие исходные в-ва отгоняют, перегонкой остатка получают 428 *г* (73%) $H_5C_2OOCH(CN)$-$(CH_2)_{10}COOCH_3$ (III), т. кип. 182—189°/0,2 *мм*. Из 2 молей технич. децена (ИЧ 166), 6 молей II и 0,12 молей I (90—110°, 5,5 час.) получают 139 ч. $CH_3(CH_2)_9CH(CN)$-$COOC_2H_5$, т. кип. 108—110°/0,05 *мм*; из 1 моля технич. додецена, 3 молей II и 0,2 молей I получают 76 ч. этилового эфира α-цианмиристиновой к-ты, т. кип. 132—135°/0,1 *мм*; из 2 молей ацетата бутен-1-ола-4, 6 молей II и 0,28 молей I (начальная т-ра р-ции 80°, выдержка при 110—120°, 2 часа) получают 169 ч. CH_3COOCH_2-$(CH_2)_3CH(CN)COOC_2H_5$, т. кип. 163°/0,9 *мм*; из 200 *г* неочищ. метилового эфира олеиновой к-ты (число омыления 184, ИЧ 80,2, кислотное число 0,9), содержащего ~11% эфиров иных жирных к-т, 225 *г* II и 30 *г* I (2 часа, 100—115°) получают 92 *г* красновато-желтого масла, т. кип. 205°/0,6 *мм*, число омыления 254, содержание N 2,37%; из 0,5 моля циклогексена, 1,5 молей II и 0,075 молей I (2 часа, 120—130°) получают 31 *г* (32%) этилового эфира циклогексилциануксусной к-ты, т. кип. 144—147°/12 *мм*; из 1 моля метилового эфира ундециленовой к-ты (ИЧ 121) и 3 молей II (24 часа, 80—100°, действие актиничного света) получают III, т. кип. 171—185°/0,1 *мм*, выход 14%, при увеличении продолжительности облучения выход повышается. Эфиры α-цианкарбоновых к-т пригодны для различных синтезов, напр. для получения пластификаторов, пластич. масс, инсектицидов, моющих и смачивающих в-в, вспомогательных в-в для текстильной пром-сти и лекарственных в-в. В. Красева

65293 П. **Усовершенствования в производстве изоцианатов.** Вевер, Буало, Брюла, Реньо, Ваганэ (Perfectionnements à la fabrication des isocyanates. Wevert Simone, Boileau Jacques, Brulat Aimé, Régnault Bernard, Vaganay Jean) [Etat Français, Représenté par le Secrétaire d'Etat à la Défense et aux Forces Armées (Direction des Poudres)]. Франц. пат. 1136974, 22.05.57

Предложено несколько путей регенерации тяжелых р-рителей, применяемых при получении изоцианатов. Р-ритель и 2—3% соединения с активным атомом H, или р-ритель с 1% активированного угля и 2% активной глины после отгонки изоцианатов нагревают до т-ры 70—200°, осаждающиеся примеси отделяют фильтрованием или центрифугированием. Так дибутилфталат (после отгонки толуилендиизоцианата) нагревают до 180—200° в течение 1,5 часа, осадок отфильтровывают, фильтрат содержит ⩽ 0,2% NCO-групп.

100 г диэтилфталата (I), содержащего 2% NCO-групп, и 2,5 г анилина нагревают, содержание NCO-групп (указаны т-ра и % NCO-групп) соответствует: 70°, 0,42; 120°, 0,12; 150°, 0. К 200 кг I, содержащего 4% NCO-, добавляют 50 кг 50%-ного спирта, кипятят 1 час, отгоняют спирт и воду; фильтрат содержит $\leqslant$ 0,04% NCO-групп. 250 кг I, 2,5 кг активированного угля и 5 кг активной глины выдерживают при 90° 1 час; содержание NCO- снижается с 1,4 до 0,3%. Т. Сладкова

65294 П. Получение окситиоэфиров. Думани (Preparation of hydroxy thioethers. Doumani Thomas F.) [Union Oil Co. of California]. Пат. США 2776997, 8.01.57

Взрывобезопасный способ получения окситиоэфиров (I), напр. 2-этилмеркаптоэтанола (Ia), основанный на жидкофазном присоединении меркаптанов к окисям алкиленов, катализируемом продуктом р-ции или другим I. Присоединение $\overline{CH_2CH_2O}$ (II) к C_2H_5SH (III) при $\sim$95° идет с неконтролируемой скоростью; подъем т-ры > 100° вызывает побочные р-ции (напр., дегидратацию I) и может привести к взрыву. Добавка 10% I к эквимолекулярной смеси реагентов снижает т-ру начала р-ции до $\sim$ 70°, а добавка 40% — до $\sim$ 21°. При этом скорость р-ции возрастает при всех т-рах. Целесообразно начинать р-цию при 20—70° и выдерживать реагенты бóльшую часть времени при 50—100°. При содержании Ia < 40% требуется охлаждение; при содержании Ia > 40% процесс может вестись адиабатически. Реактором служит трубчатка или цилиндр из нержавеющей стали, заполненный кольцами Рашига или стеклянными бусами. Внутри реактора помещен холодильник. Предложено 2 варианта технологич. процесса: а) реагенты подают в нижнюю часть реактора, первоначально заполненного I, со скоростью, достаточно малой для того чтобы обеспечить диффузию I сверху вниз и создать турбулентные завихрения внутри насадки (напр., при диаметре реактора 25 *мм* и длине 2,5 *м* скорость подачи II 303 *г/час* и CH_3SH 344 *г/час*); для подогревания исходной смеси и охлаждения полученного продукта через холодильник пропускают сверху вниз воду; б) часть полученного продукта (10—90%, преимущественно 40—60%) возвращают в цикл и смешивают с реагентами в нижней части реактора. Продукт р-ции содержит 95—96% I; при необходимости его перегоняют, доводя содержание I до 99—100%. Процесс может быть распространен на различные меркаптаны и окиси. В случае несимметричных окисей получают смесь в-в типа $RCH(OH)CH_2SR'$ и $RCH(SR')$-CH_2OH, I применяется в качестве р-рителей и полупродуктов синтеза смол, резин, пластмасс и инсектицидов. В. Черкаев

65295 П. Способ получения гуанидинроданида. Гроскинский, Умбах (Verfahren zur Herstellung von Guanidinrhodanid. Grosskinsky Otto, Umbach Helmut) [Bergwerksverband zur Verwertung von Schutzrechten der Kohlentechnik G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 963421, 9.05.57

Доп. к пат. ФРГ 800663. Способ отличается от описанного в основном патенте тем, что вместо роданида аммония (I) используют в-ва, из которых он образуется, CS_2 и NH_3. Высокие выходы гуанидинроданида (II) получаются при использовании эквимолекулярных кол-в NH_3 и CS_2 ($2CS_2 + 4NH_3 \rightleftarrows CN_3H_6 \cdot CNS + 3H_2S$). Смесь 310 ч. (здесь и далее вес. ч.) CS_2 и 139 ч. NH_3 нагревают в автоклаве до 120° в течение 1 часа, нагревают 1 час при 120—130°, удаляют H_2S, постепенно поднимают т-ру до 200° в течение 1—2 час., полностью удаляют H_2S, получают 228 ч. смеси, состоящей из 184 ч. II (выход 78%), 24 ч. I и 17 ч. тиомочевины; если используют 80%-ный избыток NH_3, получают II с выходом 82,5%. II очищают перекристаллизацией из воды, маточный р-р упаривают и остаток возвращают в процессе. Смесь 304 ч. CS_2 и 136 ч. NH_3 нагревают в автоклаве до 140° в течение 20 мин., а еще через 30 мин. до 205°, удаляют H_2S, поднимая т-ру в течение 30 мин. до 240°, удаляют H_2S, снижают т-ру смеси до 210° в течение 30 мин., получают 206 ч. смеси, содержащей 177 ч. II (выход 75%), 15 ч. I, 6 ч. тиомочевины и 7 ч. нерастворимых в воде побочных продуктов, состоящих в основном из S. Если проводить процесс без удаления H_2S, выход II составляет всего 32%. Г. Швехгеймер

65296 П. Получение нитрогуанидина. Майер (Verfahren zur Herstellung von Nitroguanidin. Mayer Josef) [Fa. Josef Meissner]. Пат. ФРГ 958833, 28.02.57

Дициандиамид обрабатывают при повышенной т-ре тринитратом аммония (I) (солью Гантча) или смесью соответствующих кол-в NH_4NO_3 и HNO_3 (последнюю лучше брать в избытке). В аппарат с мешалкой и обратным холодильником помещают 100 г I или соответствующие кол-ва NH_4NO_3 и HNO_3, при 30—35° (т-ра плавления I) и перемешивании вносят 12 г дициандиамида и затем 25 г HNO_3. При 60—70° происходит бурное выделение газов и т-ра возрастает до 90°. Т-ру снижают до 80—85° и поддерживают ее на этом уровне 45 мин. Смесь охлаждают, выливают в ледяную воду и нейтрализуют NH_4OH. При охлаждении выпадает нитрогуанидин (II). Упариванием маточных р-ров получают дополнительное кол-во II. Общий выход II 10,2 г, т. пл. 233—235°. Новый способ удобен для применения в пром-сти. Б. Фабричный

65297 П. Производство аминодиборанов. Хафф (Production of aminodiboranes. Huff George F.) [Callery Chemical Co.]. Пат. США 2782236, 19.02.57

Аминодибораны ф-лы $R_2NB_2H_5$, где R—H и (или) алкил, получают, напр. по схеме $2R_2NHBH_3 + BF_3 \rightarrow R_2NB_2H_5 + R_2NHBF_3 + H_2$, р-цией 2 молей аминоборина ф-лы R_2NHBH_3 с 1 молем непротоновой к-ты ($SiCl_4$, P_2O_5, SO_2, $SOCl_2$, SO_2Cl_2 или предпочтительно BF_3), возможно при повышенных т-ре и давлении. $(CH_3)_2NHBH_3$ (I) и BF_3 (молярное соотношение 2 : 1) нагревают в запаянной трубке 12 час. при 100°, жидкий $(CH_3)_2NB_2H_5$ отделяют от других продуктов. Выход 80%. При применении $AlCl_3$ выход 20%, из продуктов р-ции выделяют $\sim$ 20% неиспользованного I. При использовании HCl р-ция идет по ур-нию: $I + HCl \rightarrow {}^1/_2(CH_3)_2NHBHCl_2 + {}^3/_2(CH_3)_2NBH_2 + {}^5/_2H_2$. Аминодибораны могут быть применены как топливо с высокой калорийностью; их можно применять как средство против отложения свинца на стенках цилиндра и на поршне при использовании этилированных бензинов, а также для повышения цетанового числа дизельных топлив. Б. Фабричный

65298 П. Способ получения органогалоидсиланов. Штамм, Аренс (Verfahren zur Herstellung von Organohalogensilanen. Stamm Hellmuth, Arens Hugo) [Th. Goldschmidt A.-G.]. Пат. ФРГ 967044, 26.09.57

В-ва ф-лы R_nSiX_{4-n}, *n* — целое число от 1 до 3, X — галоид, R — любой углеводородный радикал или H, получают взаимодействием Si и катализатора, в частности сплавов Si, с газообразными органич. галогенидами или содержащими их газовыми смесями в реакторе, где указанный катализатор и Si находятся в тонком слое, и нагревание которого осуществляется изнутри. Метод отличается от ранее применявшегося (пропускание органич. галогенидов в трубку, наполненную катализатором и Si) полнотой использования Si, равномерным течением р-ции и хорошей воспроизводимостью результатов. В барабан высотой 10 *см*, диам. 35 *см*, имеющий систему нагревательных трубок, ложное мелкосетчатое дно для Si и катализатора,

а в верхней и нижней крышках — трубки для ввода газов и отвода продуктов р-ции, загружают 1000 вес. ч. ферросилиция (с содержанием Si 88,7%), раздробленного на зерна < 0,2 *мм*, и 156 вес. ч. порошкообразного CuCl, так чтобы образовался слой высотой 2 *см*. Аппарат нагревают до 350—360° и пропускают CH_3Cl-газ, а после начала р-ции поддерживают т-ру 280° в течение 140 час. (за это время использовано 84,7% Si), после чего было получено 3414 вес. ч. смеси метилсиланхлоридов, содержащей $(CH_3)_3SiCl + SiCl_4$ 10%; CH_3SiCl_3 45,7%; $(CH_3)_2SiCl_2$ 28,2%; высокомолекулярные кремнийхлориды 5%; 11,1% — легколетучие $(CH_3)_4Si$, $HSiCl_3$ и др. Аналогично из смеси 1000 вес. ч. порошкообразного Si (с содержанием Si 96,14%) и 200 вес. ч. медного катализатора после 110 час. пропускания CH_3Cl (израсходовано 67,3% Si) получают 2637 вес. ч. смеси, содержащей $CH_3SiCl_2H + (CH_3)_3SiCl$ 17%; CH_3SiCl_3 34%; $(CH_3)_2SiCl_2$ 38,3%; высокомолекулярных кремнийхлоридов 4,1%; легколетучих силанов и силанхлоридов 6,6%. В. Вдовин

65299 П. **Метод приготовления октаэтилциклотетрасилоксана.** Доби (Process for preparing octaethylcyclotetrasiloxane. Dobay Donald G.) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Пат. США 2769829, 6.11.56

Октаэтилциклотетрасилоксан (I) получают гидролизом $(C_2H_5)_2SiCl_2$ (II), свободного от других гидролизующихся силанов, в среде H_2O — одноатомный спирт, полностью растворимый в воде [CH_3OH (III), C_2H_5OH (IV), $CH_3(CH_2)_2OH$, $(CH_3)_2CHOH$ (V), $RO(CH_2)_2OH$-(R — CH_3, C_2H_5, *н*-C_4H_9) и *н*-$C_4H_9O(CH_2)_2O(CH_2)_2OH$]. На один объем H_2O берут 3—6 объемов спирта; начальная т-ра реакционной смеси 0—25°. К р-ру 50 *мл* H_2O в 150 *мл* III при перемешивании прибавляют по каплям 200 *мл* II, причем т-ра возрастает с 20 до 70°, и перемешивают 2 часа (до т-ры 27°). Органич. фазу отделяют, отмывают от III и HCl, перегоняют в вакууме, получая 101,5 *г* I. Из 170 *мл* III, 30 *мл* H_2O и 200 *мл* II аналогично получают 120 *г* I. Из 150 *мл* V, 50 *мл* H_2O и 200 *мл* II получают 111,3 *г* I. Из 150 *мл* $CH_3O(CH_2)_2OH$, 50 *мл* H_2O и 200 *мл* II получают 120 *г* I. Из 150 *мл* IV, 50 *мл* H_2O, 200 *мл* II получают 113,8 *г* I. I может быть использован, напр., в качестве теплоносителя или гидравлич. жидкости. В. Вдовин

65300 П. **Способ приготовления алкоксигалоидсиланов.** Цаппель (Verfahren zur Herstellung von Alkoxyhalogensilanen. Zappel Albrecht) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1010956, 28.11.57

Алкоксигалоидсиланы получают взаимодействием алкоксисиланов или тетралкокси силанов и $SiCl_4$ (I) под действием катализаторов, имеющих свободную электронную пару, напр. триалкиламины, циклич. амины или продукты присоединения I и третичных аминов. Эквимолярную смесь $(CH_3O)_4Si$ (II) и I с добавкой 2,5 вес.% пиридина кипятят 10 час. За это время т-ра поднимается до 103° [т. кип. $(CH_3O)_2SiCl_2$]. Аналогично проходит р-ция с 0,5 вес.% пиридина. При кипячении реагентов без катализатора р-ция не проходит, а в случае применения $AlCl_3$ и $AlBr_3$ имеет место выделение галоидоводорода и образование поликонденсата. Аналогично из 180 *кг* II, 170 *кг* I и 2 *кг* $(C_2H_5)_3N$ за 8 час. при т-ре ~20° получают смесь $(CH_3O)_2SiCl_2$ и $(CH_3O)_3SiCl$ с выходом 85—90%. Описаны аналогичные опыты взаимодействия II, $(C_2H_5O)_4Si$, $CH_3(CH_3O)_3Si$ и I с пиридином, хинолином, изохинолином и комплексом пиридин — I. В. Вдовин

65301 П. **Кремнийорганические соединения и метод их получения.** Де-Бенневилл, Херуиц (Organo-silicon compounds and methods for making them. De Benneville Peter L., Hurwitz Marvin J.) [Rohm & Haas Co.]. Пат. США 2775605, 25.12.56

Метод получения в-в ф-лы $(R)_{4-x}Si(CR'XY)_x$ (I) и $XYR'C(R^2)_2O]_ySi(R^2)_2CXYR'$ (II) [x — 1 или 2, y — число от 1 до 9, R — одинаковые или различные алкенилы (напр.— $CH{=}CH_2$, $CH_2CH{=}CH_2$) или алкил, содержащий 1—18 атомов C, R^2 — алкил, содержащий 1—3 атома C, обычно CH_3, R′ — H, C_6H_5, $CH_2C_6H_5$, циклогексил или алкил, содержащий 1—18 атомов C, X и Y — электроотрицательные группы, напр. $COOR^3$, —CHO, —COR^3, —CN, NO_2, где R^3 — алкил или алкенил, содержащий 1—18 атомов C, напр. CH_3, C_2H_5, и др., причем X и Y оба не могут быть $COOR^3$ в одном в-ве] взаимодействием эквивалентных кол-в HCXYR′ (III) и $(R)_{4-x}SiCl_x$ (IV), $Cl[Si(R^2)_2O]_ySi(R^2_2)Cl$ (V), $(R)_{4-x}Si(NR^4R^5)_x$ (VI), $R^4R^5N[Si(R^2)_2O]_ySi(R^2)_2NR^4R^5$ (VII), где $R^4 + R^5$ является $(CH_2CH_2)_2O$,—$(CH_2)_5$—, —$(CH_2)_4$— или каждый из R^4 и R^5 — H, циклогексил, фенил, арилалкил (напр. бензил) или алкил, содержащий 1—18 атомов C; $R^4 + R^5$ содержат ⩽ 18 атомов C (если R_4 связан с N третичным атомом C, то R^5 является H). В случае IV и V добавляют акцепторы HCl [третичные амины (ТА), напр., $(C_2H_5)_3N$, $(CH_3)_3N$, C_5H_5N, хинолин]; в случае VI и VII р-цию ведут без них при т-ре от —20 до +20° (лучше от —5 до +10°) в безводн. р-рителях (C_6H_6, $CH_3C_6H_5$, ксилолы или указанные выше ТА). В случае IV и V р-ция идет экзотермично, для VI и VII требуется кипячение реагентов с отгонкой образующихся HNR^4R^5. IV, V, VI, VII взаимодействуют, напр., с $CH_3COCH_2NO_2$ $CH_3COCH_2COOR^6$ и $NCCH_2COOR^6$ (R^6 — CH_3, C_2H_5, *изо*-C_3H_7 и др.), $CH_3COCH_2COCH_3$, димедоном, дигидрорезорцином, малоновым и метилмалоновым нитрилом. К р-ру 49,6 ч. (здесь и далее вес. ч.) CH_3OOCCH_2CN, 202 ч. $(C_2H_5)_3N$ в 264 ч. сухого C_6H_6 при т-ре от —5 до +5° при перемешивании добавляют 54,5 ч. $(CH_3)_3SiCl$ в 264 ч. C_6H_6, отфильтровывают от осадка и перегонкой получают I (R — CH_3, R′ — H, Y — $COOCH_3$, X — CN, $x = 1$), выход 50%, т. кип. 75—76°/0,65 *мм*, $n^{29,5}D$ 1,445. Аналогично получают I (Y—C_2H_5OOC, *н*-C_4H_9OOC, $C_6H_{13}OOC$, *трет*-$C_8H_{17}OOC$) и I (R—C_2H_5 R′—H, X—CN, $x = 1$ и Y—CH_3OOC, *н*-C_4H_9OOC, $C_{12}H_{25}OOC$). К р-ру 42 ч. $CH_3COCH_2COOC_2H_5$, 70 ч. $(C_2H_5)_3N$ и 196 ч. сухого C_6H_6 при перемешивании и охлаждении до 0—5° добавляют р-р 35 ч. $(CH_3)_3SiCl$ в 79 ч. C_6H_6. После обычной обработки получают I (R—CH_3, X—$COCH_3$, $x = 1$, R′—H, Y—$COOC_2H_5$, выход 85%, т. кип. 87—88°/12 *мм*, nD^{25} 1,442. Подобно получают аналогичные I с Y — *трет*-C_4H_9, циклогексил, гекса-децил. Из р-ра 75 ч. V (R—CH_3 и $y = 3{,}2$) и 450 ч. $(C_2H_5)_3N$ в 300 ч. C_6H_6 и р-ра 90 ч. *н*-$C_8H_{16}OOCCH_2COCH_3$ в 200 ч. C_6H_6 получен маслообразный II (R—CH_3, $y = 3{,}2$, X—CH_3CO, R′—H, Y — *н*-$C_8H_{16}OOC$). Также получают аналогичные II с Y—CH_3OOC; $C_5H_{11}OOC$; $C_{10}H_{21}OOC$. I и II могут использоваться как гидравлич. жидкости и синтетич. смазки или присадки к углеводородным смазочным маслам. Добавление I или II от 1 до 10% к весу углеводородного масла понижает точку застывания и улучшает индекс вязкости. I и II, где R′—H, способны взаимодействовать с кожей, искусств. шелком, бумажной тканью или шерстью (при 90—220°), причем поверхность обработанного материала становится восприимчивой к красителям и (или) гидрофобна. При обработке поверхности кожи I с R—CH_3 и C_2H_5, $x = 1$, R′—H, X—CN, Y—COOZ (где Z—CH_3; C_2H_5, *н*-C_4H_9, гексил, *трет*-октил, октадецил, додецил) увеличивается ее эластичность и водонепроницаемость. Обработкой целлофана при 85° $(CH_3)_3SiCH(COCH_3)(COOC_2H_5)$ (VIII) получают скользкий неслипающийся материал. Обработка VIII поверхности ветрового стекла автомобиля предохраняет его от обледенения. В. Вдовин

65302 П. **Получение органических ртутных солей, растворимых в спиртах и нерастворимых или плохо растворимых в воде.** Келлер (Verfahren zur Herstellung von in Alkoholen löslichen und in Wasser

schwer oder unlöslichen organischen Quecksilbersalzen. Keller Helmuth) [Chemische Werke Albert]. Пат. ФРГ 967765, 12.12.57

Указанные соли получают, обрабатывая HgO в конц. водн. или спирт. (предпочтительно метанольном) р-ре или суспензии P_2O_5 при мол. отношении $HgO : P_2O_5 = 1 : 0{,}5$ этиленом до получения однородного р-ра. 17 *г* P_2O_5 вносят в охлаждаемую смесь 50 *мл* воды и 0,5 *мл* лед. CH_3COOH. К полученной суспензии добавляют 50 *г* желтой HgO, пропуская этилен при энергичном перемешивании. Через некоторое время смесь разогревается и через ≈ 2,5 часа HgO растворяется. Получают 127 *г* р-ра метафосфата оксиэтилртути (I), содержащего 37% Hg, выход 80%. Р-р мутнеет при разбавлении водой, при осторожном упаривании образуется твердый светло-желтый I, плохо растворяющийся в воде, т. пл. 135—137°. Аналогично получают с выходом 95% нерастворимый в воде метафосфат метоксиэтилртути в виде светло-желтого масла, *d* 2,5, т. кип. 130—135°. Спирт. р-ры получаемых соединений можно применять, напр. пропитывая ими соответствующие носители (каолин, тальк, окись Fe) в качестве дезинфицирующих средств, для защиты дерева и в качестве протрав для зерна; они обладают бактерицидным и фунгицидным действием. В. Красева

65303 П. Способ получения трицикло-(5,2,1,$0^{2,6}$)-декантриола-(3,4,8) или -(3,4,9). Фейхтингер (Verfahren zur Herstellung von Tricyclo (5,2,1,$0^{2,6}$)-dekantriol-(3,4,8) bzw.-(3,4,9). Feichtinger Hans) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 956505, 17.01.57

Трицикло-(5,2,1,$0^{2,6}$)-декантриол-(3,4,8) или -(3,4,9) (I) получают действием H_2O_2 на трицикло-(5,2,1,0)-децен-3-ол-8 или -9 (II). Приготовление II гидратацией дициклопентадиена описано ранее (Bergmann F., Japhe H., J. Am. Chem. Soc., 1947, 69, 1827). К смеси 350 *мл* 30%-ной H_2O_2 и 1,5 *л* 88%-ной HCOOH при перемешивании постепенно прибавляют 370 *г* **II**, медленно поднимая т-ру до 45°, выдерживают 1 час при 45°, через 12 час. отгоняют H_2O_2 и HCOOH, остаток разлагают р-ром 250 *г* NaOH в 400 *мл* воды и выделяют **I**, выход 75%, т. кип. 212—215°/1 *мм*. I смешиваются с водой и спиртом, но нерастворимы в углеводородах, не гигроскопичны и используются для получения алкидных смол и трехмерных полимеров. При нагревании I до 50—150° получают весьма вязкое масло, которое непосредственно или в сочетании с пластификаторами, наполнителями и р-рителями пригодно для склеивания металлов, дерева, бумаги, пластмасс и кожи, а также для приклеивания металлов и пластмасс, напр. полиэтиленовых пленок к бумаге, дереву и другим в-вам. Напр., для приклеивания бумаги к полиэтиленовым пленкам пригодна смесь 90 ч. **I**, 2 ч. глицерина и 8 ч. воды. Высоковязкие смеси I с другими многоатомными спиртами (гликоль, глицерин) применяются как безводные и безжировые смазочные средства. В. Черкаев

65304 П. N-(3-метилциклопентил)-сульфаминовая кислота и ее соли. Бек, Уэтсон (N(3-methylcyclopentyl)-sulfamic acid and salts thereof. Beck Karl M., Weston Arthur W.) [Abbott Labs]. Пат. США 2785195, 12.03.57

Патентуются в-ва $XO_3SNH\overline{CHCH_2CH_2CH(CH_3)CH_2}$ (I); в этих соединениях X — H или нетоксичный катион, напр. Na, K или 1/2 Ca. Р-р 1,9 *г* $HOSO_2Cl$ в 30 *мл* $CHCl_3$ прибавляют по каплям в течение ∼ 10 мин. при 0° к перемешиваемому р-ру 5,5 *г* 3-метилциклопентиламина в 40 *мл* $CHCl_3$. Р-ритель отгоняют, к остатку прибавляют 1,64 *г* NaOH в 35 *мл* воды. Примеси экстрагируют эфиром, из водн. фазы кристаллизуется I (X — Na). Продукт высушивают и экстрагируют горячим спиртом. При охлаждении выпадает чистый I (X—Na), т. пл. 235—240°. Аналогично получают I, где X—K или 1/2 Ca. I обладают интенсивным сладким вкусом и применяются в тех случаях, когда требуются некалорийные сладкие в-ва. Б. Фабричный

65305 П. Очистка хлорированных бензолов. Уэймер, Ханна (Purification of chlorinated benzenes. Weimer Paul E., Hanna Aubrey L.) [Ethyl Corp.]. Пат. США 2767226, 16.10.56

Способ очистки продуктов хлорирования трихлорбензола (в основном 1,2,4,5-тетрахлорбензола) от растворенного железа, придающего продукту желтую окраску и вызывающего осложнения при последующей разгонке. Для этого жидкие продукты хлорирования приводят в контакт (не менее 0,1 мин.) с отбеливающей глиной, активными углями, силикагелем, тонкоизмельченным $Ca(OH)_2$, MgO, CaO, $CaCO_3$ и другими адсорбентами, в результате чего содержание Fe с 0,001 вес.% падает до $5 \cdot 10^{-5}$%. От осветленного продукта отгоняют низкокипящие компоненты, а тетрахлорбензол выделяют кристаллизацией при +10°, с последующей промывкой метанолом или бензолом. Н. Дабагов

65306 П. Метод получения 5-хлор-*о*-крезола и 4,5-дихлор-*о*-крезола. Биман, Дицлер (Method for making 5-chloro-o-cresol and 4,5-dichloro-o-cresol. Beman Floyd L., Dietzler Andrew J.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2778857, 22.01.57

n-$ClC_6H_4CH_3$ (I) бромированием превращают в 2-бром-4-хлортолуол (II), который гидролизуют в 5-хлор-2-метилфенол (III), а последний при хлорировании дает 4,5-дихлор-2-метилфенол. Бромирование I проводят в присутствии 0,5—2 вес.% катализатора ($FeCl_3$, $AlCl_3$, $AsCl_5$, Al, Hg или J_2) при т-ре < 50° (лучше 0—30°); предпочтительно брать 0,5—0,9 моля Br_2 на 1 моль I. Гидролиз проводят щелочами (LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, $Sr(OH)_2$; можно брать MgO, CaO, BaO, SrO) при 125—240° (лучше при 170—220°) в присутствии р-рителей, общих для обеих компонент (напр., CH_3OH, гликоль); конц-ию щелочи лучше брать 5—30 вес.%; р-рителей берут обычно 5—90 вес.% (считая на водн. щелочь); III хлорируют Cl_2 в р-рителе ($CHCl_3$, CCl_4 или CH_3COOH) при 10—80° (лучше при 20—50°) эквимолекулярным кол-вом Cl_2. В реактор, снабженный мешалкой, обратным холодильником, термометром, капельной воронкой и охлаждающей рубашкой, загружают 3968 *г* I и 39,7 *г* $FeCl_3$, прибавляют при перемешивании и 2—4° (охлаждение) 4380 *г* Br_2 в течение 26 час., смесь промывают и разгоняют, получают 889 *г* фракции с т. кип. <110°/25 *мм*, содержащей в основном I и 4211 *г* **II**, т. кип. 110—115°/25 *мм*. Смесь 117 *г* **II**, 120 *мл* воды, 680 *мл* CH_3OH и 80 *г* NaOH перемешивают в железном автоклаве 22,5 часа при 150—180°, CH_3OH отгоняют, охлаждают, отделяют непрореагировавший II (57,6 *г*), водн. слой подвергают перегонке с паром, охлаждают, подкисляют конц. HCl до pH 1, получают 29,7 *г* **III**, т. пл. 56—61°. Смесь 117 *г* II, 120 *мл* воды, 680 *мл* CH_3OH и 80 *г* NaOH перемешивают в медном автоклаве 2,5 часа при 200°, обрабатывают, как описано выше, получают 14,5 *г* **II** и 50 *г* **III**, т. пл. 59—60°. Р-р 21,4 *г* III в 190 *мл* $CHCl_3$ хлорируют 10 *г* Cl_2 в течение 30 мин. при 18—45°, $CHCl_3$ отгоняют (до т-ры в парах ∼ 90°), остаток охлаждают до 30° и добавляют затравку, получают 2,5-дихлор-2-метилфенол, выход 89%. Г. Швехгеймер

65307 П. Очистка двухатомных фенолов. Файлар (Purification of dihydric phenols. Filar Leo J.) [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2776937, 8.01.57

Способ очистки двухатомных фенолов (Ф) азеотропной перегонкой с использованием хлорированного бифенила (I) в качестве азеотропообразователя при пониженном, атмосферном или повышенном давлении с

последующим выделением кристаллов Ф охлаждением до 20°. Азеотропообразователь получают хлорированием бифенила Cl_2 до содержания Cl от 20% (т. кип. 275—320°) до 35% (т. кип. 290—325°). После выделения Ф регенерированный азеотропообразователь пригоден для повторного использования. Наилучшие результаты получают в случае Ф, выделяемых при разложении дигидроперекисей диизопропилбензолов. 17,7 ч. (здесь и далее вес. ч.) 93%-ной дигидроперекиси м-диизопропилбензола расщепляют 2%-ной H_2SO_4 в ацетоне и нейтрализуют эквивалентным кол-вом 50%-ного р-ра K_2CO_3, смешивают с 30 ч. I (32% Cl) и перегоняют при 150—165°/15 *мм*, после охлаждения до 20° получают ~6 ч. резорцина, который промывают холодным бензолом и получают 5,5 ч. резорцина с т. пл. 108—110°. 50,2 *г* *м*-диизопропилбензола, окисленного воздухом и содержащего 9,7 ч. моногидроперекиси и 32,1 ч. дигидроперекиси, расщепляют (при 60°) 65 ч. ацетона, содержащего 0,1 ч. конц. H_2SO_4, нейтрализуют 0,25 ч. 50%-ного р-ра K_2CO_3, ацетон отгоняют в вакууме и добавляют 75 ч. I (32% Cl), азеотроп (95,7 ч.) отгоняют при 90—175°/10 *мм*; при охлаждении получают 8,5 ч. резорцина с т. пл. 107—110°, из оставшегося I обработкой водным NaOH выделяют м-изопропилфенол. Из 25 ч. продажного гидрохинона (II) и 125 ч. I (32% Cl) аналогично получают 44,2 ч. азеотропа с т. кип. 135—168°/20 *мм* с содержанием 6 ч. II (т. пл. 178°) и 85,2 ч. азеотропа с т. кип. 165—185°/20 *мм* с содержанием 19 ч. **II** (т. пл. 174—176°). Аналогично из 25 ч. продажного пирокатехина и 125 ч. I (32% Cl) получают 50,4 ч. азеотропа с т. кип. 135—168°/20 *мм*, содержащего 23,3 ч. пирокатехина с т. пл. 104—105°. В. Вдовин

65308 П. **Метод получения простых алкильных эфиров α-оксикумола.** Шоу (Process for alkyl ethers of alphahydroxycumene. Shaw Thomas P. G.) [Shawinigan Chemicals Ltd]. Пат. США 2777000, 8.01.57

В-ва ф-лы $C_6H_5C(CH_3)_2OR$ (I), где R — алкил, содержащий ≤ 6 атомов C, получают присоединением к $C_6H_5C(CH_3)=CH_2$ (II) в присутствии HCl-газа насыщ. алифатич. нормальных и разветвленных первичных спиртов (с избытком к **II**, лучше 300%) при т-ре от −9 до +50° (лучше 15—35°), а также в присутствии ингибитора полимеризации (Cu_2Cl_2, 1 *г* на 1 моль I). 472 *г* II, 472 *г* CH_3OH, 4 *г* Cu_2Cl_2 при 20—30° и эффективном перемешивании насыщают 150 *г* HCl за 1,5 часа, оставляют на ~12 час., добавляют 700 *г* H_2O и нейтрализуют Na_2CO_3; органич. слой отделяют, после отгонки II и CH_3OH отбирают фракцию с т. кип. 67—82°/20 *мм*, являющуюся I (R—CH_3) с примесью II; выход 63% (на взятый II) или 70,8% (на использованный II), т. кип. чистого продукта 78°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,4960; d_4^{20} 0,9438. Аналогично получены I (указаны R, т. кип., $n^{20}D$ и d_4^{20}): *н*-C_4H_9 (выход 82,1%), 112°/20 *мм*, 1,4850, 0,912; *изо*-C_4H_9 (выход 47%), 125°/20 *мм*, 1,4839, 0,938; C_2H_5, 90°/20 *мм*, 1,4916, 0,930; *н*-C_3H_7, 106,3°/20 *мм*, 1,4879, 0,920; амил, 137°/20 *мм*, 1,4839, 0,933; *н*-C_6H_{13}, 105°/1,8 *мм*, 1,4823, 0,920. Полученные **I** могут быть использованы как р-рители для некоторых смол, масел, красителей и фиксаторы в парфюмерии. Кроме того, они при 150° разлагаются с образованием α-метилстирола и могут служить его источником в р-циях, протекающих при т-ре > 150°. В. Вдовин

65309 П. **Способ разделения смесей, получаемых разложением органических гидроперекисей.** Риндторф, Шмитт (Verfahren zur Aufarbeitung von Phenol-Keton-Gemischen aus der Spaltung organischer Hydroperoxyde. Rindtorff Ermbrecht, Schmitt Karl) [Bergwerksgesellschaft HIBERNIA A.-G.]. Пат. ФРГ 1009192, 21.11.57

От смеси, получаемой при разложении гидроперекисей общей ф-лы AC(R′)(R″)OOH, где A — арил или замещ. арил, R′ и R″ — алкилы, напр. гидроперекиси I (I — кумол), отгоняют низкокипящий кетон, напр. ацетон (II), остаток экстрагируют жидким NH_3. При этом кислородсодержащие в-ва (фенол, ацетофенон) переходят в NH_3 и образуют верхний слой; углеводороды (I, α-метилстирол) растворяют лишь немного NH_3. 1000 *г* продуктов окисления I, содержащих 39% гидроперекиси **I**, разлагают и отгоняют II в вакууме, охлаждая приемник, получают 137 *г* (92%) **II**. Остаток обрабатывают 900 *г* жидкого NH_3. Из NH_3-слоя выделяют 217 *г* (90%) C_6H_5OH (III) и 19 *г* ацетофенона, из углеводородного слоя — 566 *г* **I**, т. е. 96% от I, содержавшегося в продуктах окисления. При отгонке II под обычным давлением выход составляет; II 93%, III 92%, I 97%. 1000 *г* продуктов окисления *п*-цимола (IV), содержащих 30% гидроперекиси **IV**, разлагают и обрабатывают 1000 *г* жидкого NH_3. Из NH_3-слоя выделяют 94 *г* (90%) **II** и 178 *г* (91%) *п*-крезола. Из углеводородного слоя выделяют 644 *г* (95%) **IV**. В. Красева

65310 П. **Окисление несимметричных стильбенов.** Сандерсон (Oxidation of unsymmetrical stilbenes. Sanderson Thomas F.) [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2776986, 8.01.57

Двойную связь в 3,5-дизамещенных несимметричных стильбенах (с одинаковыми или различными заместителями — OH, OR′ и OOCR″, где R′—CH_3; C_2H_5; *н*-C_3H_7; *н*-C_4H_9; *изо*-C_4H_9, *н*-C_5H_{11}; а R″ — CH_3; C_2H_5; C_6H_5) озонируют и озониды расщепляют перегонкой с водяным паром или каталитич. гидрированием с образованием бензальдегида (I) и 3,5-дизамещенных бензальдегидов. При разложении озонидов щел. р-ром H_2O_2 образуются 3,5-дизамещенные бензойные к-ты и бензойная к-та (II). Окисление проводят при т-ре от −100° до +10° (лучше от −80° до 50°) в C_2H_5OH, CH_3OH (III), CH_2Cl_2 (IV), C_2H_5Cl, $CHCl_3$, CCl_4 или их смеси. В 72 ч. (здесь и далее вес. ч.) 3,5-диметоксистильбена (V) в р-ре 1040 ч. IV и 320 ч. III при −60° и встряхивании барботируют смесь O_2 и O_3 с содержанием O_3 46 *г/м³* со скоростью 0,1 *м³/час* до прекращения поглощения O_3 (14 ч.), добавляют 500 ч. 10%-ного р-ра NaOH, встряхивают 16 час. при ~20°, добавляют за 8 час. 200 ч. 30%-ной H_2O_2, встряхивают 18 час.; водно-спиртовый слой отделяют и упаривают до 700 ч. при пониженном давлении, подкисляют HCl и охлаждают до 0°. Осадок отфильтровывают и сушат в вакууме при 40° 24 часа. Осадок (85 ч.) состоит из 46% 3,5-диметоксибензойной к-ты (VI) и II; из р-ра IV после промывания водой, высушивания над Na_2SO_4 и упаривания выделяют 7,5 *г* диметоксибензальдегида (VII) и 0,4 ч. I. 72 ч. V в 780 ч. IV и 320 ч. III озонируют аналогично и сразу же подвергают отгонке с паром. Отгон экстрагируют эфиром, получают 24,85 ч. I с т. кип. 48—53°/2 *мм* и 41,4 ч. VII с т. кип. 120—125°/2 *мм* и т. пл. 46—47° (из гексана). Аналогично озонируют 20 ч. V в 650 ч. IV и 120 ч. III и озонид гидрируют 1 час в стальной бомбе с 3 *г* Pd/C (5%) при 40° и давл. 4,2—4,9 *ат*; катализатор отделяют, р-ритель отгоняют, добавляют 350 ч. эфира и 150 ч. 5%-ного р-ра NaOH, подкисляют HCl, из водн. р-ра выделяют 1,91 ч. кристаллов с содержанием 40% VI; из эфирного р-ра получают жидкость, содержащую 46% **VII**. Аналогично из 99,3 ч. 3,5-диацетоксистильбена в 1200 ч. IV и 400 ч III после озонирования при т-ре от −80 до −70° и отгонки с паром получают 61 ч. 3,5-диацетоксибензальдегида с т. кип. 190—205°/15 *мм*; тиосемикарбазон т. пл. 196—197°. Из 12,1 ч. 3,5-диоксистильбена в 270 ч. IV и 80 ч. III аналогично получают 7,5 ч. в-ва, из которого при обработке тиосемикарбазидом получают 6 ч. тиосемикарбазона 3,5-диоксибензальдегида с т. пл. 232—233°. 3,5-диалкоксибензальдегиды используются как промежуточные

в-ва для приготовления вируцидов — тиосемикарбазонов 3,5-диалкоксибензальдегидов. В. Вдовин

65311 П. Получение фталевого ангидрида. Браун, Саффер (Preparation of phthalic anhydride. Brown David, Saffer Alfred) [Mid-Century Corp.]. Пат. США 2789988, 23.04.57

Фталевый ангидрид (I) получают дегидратацией фталевой к-ты (II) в присутствии насыщ. алифатич. к-ты, содержащей 2—8 атомов С (CH_3COOH (III), C_2H_5COOH, *н*-C_3H_7COOH, *изо*-C_4H_9COOH, *изо*-C_5H_{11}-$COOH$), взятой в кол-ве 0,1—2,0 (0,5—1,5) моля на 1 моль II при 120—300° (120—180°) и давл. 50—800 *мм* рт. ст. Т-ра в головной части колонны 40—120° (90—118°). Неочищ. II (получена окислением технич. *о*-ксилола, при помощи HNO_3 или же парофазным окислением воздухом в присутствии $MnBr_2$) помещают в куб дистилляционной колонны и при атмосферном давлении нагревают с III. Дегидратация начинается при 120° и заканчивается при 290°. Воду отбирают, III возвращают в куб. После отделения всей воды горячий кубовый остаток отфильтровывают от изофталевой и терефталевой к-т, и перегоняют при 160—170°/25 *мм*, выход I 95%. Аналогичные результаты получают с применением *изо*-C_4H_9-$COOH$. Добавление алифатич. к-ты позволяет улучшить выход I и предотвращает закупорку колонны кристаллами I. В. Красева

65312 П. Способ непрерывного диазотирования аминов. Хупфер (Verfahren zur kontinuierlichen Diazotierung von Aminen. Hupfer Heinz) [Farbwerke Hoechst Akt.-Ges. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 1008309, 24.10.57

Доп. к пат. ФРГ 960205 (РЖХим, 1958, 51256). Непрерывное диазотирование трудно диазотируемых аминов проводят в нескольких последовательных реакторах, причем диазотирующее средство и к-та вводятся в каждый из них. В реактор, снабженный охлаждающей рубашкой, мешалкой, термометром, приспособлением для измерения pH и окислительно-восстановительного потенциала и вводами для подачи суспензии диазотируемого амина, к-ты и диазотирующего агента, помещают разб. HCl и прибавляют при 0—2° суспензию 286 *г/час* 3-NO_2-4-$NH_2C_6H_3CH_3$ в воде (1 : 8,4), 540 *г/час* 30%-ной HCl и такое кол-во 40%-ного водн. р-ра $NaNO_2$, чтобы окислительно-восстановительный потенциал составлял ~685 *мв*; получающаяся смесь перетекает в другой реактор (аналогичный первому), в который также подается 40%-ный р-р $NaNO_2$ и к-та и где происходит окончательное диазотирование; все компоненты смеси подаются через дозирующие устройства и ротаметры, чем достигается эквимолекулярное соотношение реагентов в течение всего процесса. Диазотирование аминов, которые очень трудно диазотируются в обычных условиях, можно с успехом осуществлять в аппаратуре, аналогичной описанной выше, за исключением того, что первый реактор снабжен циркуляционным насосом, который проводит реакционную смесь через охлаждающую систему и возвращает в реактор; в этом случае для диазотирования можно подавать сухой порошкообразный 3-NO_2-4-$NH_2C_6H_3CH_3$ и таким образом диазотировать бо́льшие кол-ва амина без изменения объема аппаратуры. Г. Швехгеймер

65313 П. Получение ароматических нитрилов. Толенд (Process for preparing aromatic nitriles. Toland William G., Jr) [California Research Corp.]. Пат. США 2780637, 5.02.57

Ароматический углеводород (C_6H_6, дифенил, терфенил, нафталин, антрацен, фенантрен, индан, инден, индацен, толуол, ксилол, этилбензол, парацимол, циклогексилбензол, додецилбензол, дифенил- или трифенилметан) нагревают с $Cu(CN)_2$ или $Cu_2(CN)_2$ при 175—375° (лучше при 260—360°). В случае высших ароматич. углеводородов р-цию лучше проводить в присутствии р-рителей, напр. низших парафиновых углеводородов (изопентана). В качающемся автоклаве из нержавеющей стали емк. 4,5 *л* нагревают 2,5 часа при 330° и 58 *ати* 780 *г* C_6H_6 и 180 *г* $Cu_2(CN)_2$. Перегонкой на колонне выделяют C_6H_5CN, т. кип. 190—193°, и немного высококипящих полицианбензолов. Процесс можно осуществлять непрерывно; в этом случае следует работать с небольшой конверсией за один проход, так как при этом избегают окисления продуктов и получают нитрилы с хорошим выходом. В. Красева

65314 П. Способ получения диоксидибензоилалканов. Трейбс, Пфанц, Дорн (Verfahren zur Herstellung von Dioxydibenzoyl-alkanen Treibs W., Pfanz H., Dorn H.). Пат. ГДР 13363, 22.06.57

Дифениловые эфиры дикарбоновых к-т (I) под действием $AlCl_3$ (II) перегруппировываются в *бис*-(4-оксибензоил)-алканы или смесь α-(4-оксибензоил)-ω-(2-оксибензоил) и α,ω-*бис*-(2-оксибензоил)-алканов. Разделение смеси осуществляют, используя различное отношение этих соединений к щелочам и этилфенилкетону (III) или их способность образовывать комплексные соединения с Al. В качестве побочного продукта получают оксибензоилжирные к-ты. Р-цию проводят без р-рителя или в р-рителях, растворяющих II, напр. нитробензол (IV), тетрахлорэтан. Получаемые новые в-ва могут применяться как промежуточные продукты органич. синтеза. 149 *г* дифенилового эфира адипиновой к-ты (V), 600 *мл* IV охлаждают до 4°, прибавляют за 30 мин. при 12—18° 400 *г* II, размешивают 4 часа при 50°, 30 мин. при 60°, охлаждают до 5°, разлагают 250 *мл* конц. HCl со льдом, продукт отфильтровывают и растворяют в 700 *мл* 2 н. NaOH (VI), нитробензольный слой встряхивают с 200 *мл* VI и 100 *мл* 1 н. NaOH. Щел. р-ры соединяют и 1,5 часа продувают водяным паром, кипятят 30 мин., охлаждают, подкисляют до pH 7, получают 126,9 *г* 1,6-*бис*-(4-оксифенил)-гександиона-1,6 (VII), т. пл. 240—242° [после 3-кратной перекристаллизации из *н*-пропилового спирта (VIII)]. Восстановлением получают 1,6-*бис*-(4-оксифенил)-гексан, т. пл. 145°, метилирование даст 1,6-*бис*-(4-метоксифенил)-гександион-1,6, т. пл. 147°, ацетилирование приводит к 1,6-*бис*-(4-ацетоксифенил)-гександиону-1,6 с т. пл. 142°. При дальнейшем подкислении (pH < 7) получают 12,5 *г* ε-(4-оксифенил)-ε-оксокапроновой к-ты (IX), т. пл. 148° (из разб. сп.). Смесь 149 *г* V и 400 *г* II нагревают до 105°, за 30 мин. поднимают т-ру до 120° и выдерживают 2 часа, охлаждают, разлагают 300 *мл* конц. HCl со льдом, выпавший продукт промывают разб. HCl и водой, растворяют при размешивании в 750 *мл* VI (т-ра 15°), остаток обрабатывают HCl (1 : 1) при 50°, перекристаллизацией из VIII получают 8,5 *г* 1,6-*бис*-(2-оксифенил)-гександиона-1,6 с т. пл. 160—161°. Щел. р-р 1,5 часа кипятят с животным углем, подкисляют, выпавший продукт обрабатывают HCl (1 : 1) при 50°, промывают водой, размешивают в 150 *мл* 2 н. Na_2CO_3, получают 121 *г* продукта с т. пл. 186—204° (из VIII), продукт вносят в III при 170°, охлаждают до 100°, отделяют нерастворенную часть продукта. Р-р охлаждают и получают 1-(4-оксифенил)-6-(2-оксифенил)-гександион-1,6 с т. пл. 190—192° (из VIII). Выкристаллизовавшийся при 100° продукт — VII, т. пл. 240—242° (из VIII). Содовый р-р подкисляют, получают смесь к-т, обработкой $NaHCO_3$ и перекристаллизацией из воды выделяют IX и ε-(2-оксифенил)-ε-оксокапроновую к-ту, т. пл. 94°. В р-р 142 *г* дифенилового эфира глутаровой к-ты (X) в 580 *мл* IV при т-ре 1° в течение 30 мин. вносят 400 *г* II (т-ра ⩽ 22°). При размешивании выдерживают 4 часа при

50°, 45 мин. при 58°, охлаждают и разлагают смесью 250 *мл* конц. HCl со льдом, осадок отфильтровывают, растворяют в 350 *мл* VI; нитробензольный слой встряхивают с 350 *мл* VI, щел. р-ры соединяют, отдувают паром и кипятят 0,5 часа с животным углем. При подкислении до pH 7 выпадает 76,8 *г* 1,5-*бис*-(4-оксифенил)-пентадиона-1,5 с т. пл. 220—221° (из разб. сп.), метилированием получают 1,5-*бис*-(4-метоксифенил)-пентандион-1,5, т. пл. 99°, ацетилированием — 1,5-*бис*-(4-ацетоксифенил)-пентадион-1,5, т. пл. 122°. Дальнейшим подкислением до pH < 7 получают 14,4 *г* δ-(4-оксифенил)-δ-оксовалериановой к-ты с т. пл. 200—202° (из воды). Вариациями условий р-ции из X получают 1,5-*бис*-(2-оксифенил)-пентадион-1,5, т. пл. 102°, 1-(4-оксифенил)-5-(2-оксифенил)-пентадион-1,5, т. пл. 141°, и побочный продукт — δ-(2-оксифенил)-δ-оксовалериановую к-ту, т. пл. 112°. Г. С. Повх

65315 П. 4-нитро-α-метоксистирол. Уилкинсон, Педлоу, Уинн (4-nitro-α-methoxystyrene. Wilkinson Joseph M., Pedlow George W., Wynn Robert W.) [General Aniline & Film Corp.]. Пат. США 2767218, 16.10.56

Стирол обрабатывают при т-ре от —5° до +5° хлором и метанолом в присутствии или в отсутствие связывающих к-ты в-в. Полученную смесь [70% α-(хлорметил)бензилметилового эф. (I) и 30% α,β-дихлорэтилбензола (II)], не разделяя, нитруют при —5° до +5° в течение 0,5—2 час. меланжем, состоящим из 30% (вес.) HNO_3, 60% H_2SO_4 и 10% воды. Смесь продуктов нитрования, содержащую α-(хлорметил)-*n*-нитробензилметиловый эфир (III), *о*- и *м*-нитропроизводные I, а также продукты нитрования II, дегидрохлорируют спирт. р-ром NaOH или KOH. Из фильтрата при охлаждении кристаллизуется 4-нитро-α-метоксистирол (IV), который после промывки небольшим кол-вом CH_3OH представляет практически чистый продукт. К р-ру 96 *г* NaOH в 100 *мл* CH_3OH прибавляют 208 *г* технич. стирола и охлаждают до —5—0°. Поддерживая эту т-ру, пропускают при перемешивании Cl_2, пока привес не достигнет 155—162 *г*, на что требуется 3—3,5 часа. Осадок отфильтровывают и промывают CH_3OH (проба на отсутствие гипохлорита). Если pH фильтрата 7—8, его доводят до 5—6 небольшим кол-вом HCl. Отгоняют метанол и масляный слой промывают водой, получают 315—317 *г* масла (выход 93—92% от теории), содержащего 70—75% I. 85 *г* этого масла охлаждают до —3—0° и прибавляют по каплям в течение 0,75—1 часа 102 *г* меланжа (33,3% HNO_3, 66,7% H_2SO_4) и 11,2 *г* воды и перемешивают 1,75—2 часа при той же т-ре, пока она не станет совсем вязкой, после чего выливают в 500 *г* воды при перемешивании. Маслянистый слой промывают двумя порциями по 300 *г* теплой (40—45°) воды. К охлажд. до 40—45° смеси 198 *г* CH_3OH и 25 *г* NaOH прибавляют непрерывной струей (15 мин.) продукт нитрования. Смесь кипятят 45 мин., отделяют NaCl от горячего р-ра и осадок промывают 40 *г* горячего CH_3OH. Фильтрат охлаждают до +5° и выдерживают 15 мин. при этой т-ре. Выделяющиеся кристаллы отфильтровывают и промывают 40 *г* CH_3OH (+5°). Получают 33,2—35 *г* (37—39%) сухого IV с т. пл. 83—84,5°. Н. Дабагов

65316 П. Реакция бензола со смесью трихлорсилана и дихлорсилана. Уагнер, Шейфер (Reaction of benzene and dichlorosilane trichlorosilane mix. Wagner George H., Shafer Paul W.) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Пат. США 2775606, 25.12.56

При взаимодействии C_6H_6 со смесью H_2SiCl_2 и $HSiCl_3$ вместо ожидаемых $(C_6H_5)_2SiCl_2$ и $C_6H_5SiCl_3$ получается главным образом $C_6H_5SiCl_2H$. Р-ция протекает при 150—500° (лучше 300—500°); и давл. 70—1400 *ат* (лучше 70—280 *ат*), достаточном для того, чтобы реакционная смесь оставалась жидкой. Мол. соотношение $HSiCl_3$ к $H_2SiCl_2 > 0,1 : 1$, при т-ре >300° и давл. >700 *ат* лучше 1 : 1, мол. соотношение 1—3 моля C_6H_6 (лучше 1—2) на 1 *г*-атом H, связанного с Si. В присутствии кислых катализаторов (в кол-ве ⩽ 1 мол. %): $AlCl_3$, BCl_3, $NbCl_5$, или смеси BCl_3 и $LiBH_4$ р-ция интенсифицируется и проходит при меньших давлении и т-ре. 95,1 *г* C_6H_6, 100,5 *г* смеси H_2SiCl_2 и $HSiCl_3$ с вес. соотношением компонентов 35 : 65 нагревают в автоклаве емк. 300 *мл* 2 часа при 400°. Жидкий продукт (173 *г*) фракционируют и получают 5,5 *г* H_2SiCl_2, 40,3 *г* $HSiCl_3$, 1 *г* $SiCl_4$, 71 *г* C_6H_6, 25,8 *г* $C_6H_5SiCl_2H$, 7,7 *г* $C_6H_5SiCl_3$ и 16 *г* вышекипящего остатка. 93,6 *г* C_6H_6, 33 *г* H_2SiCl_2 и 0,1 мол. % BCl_3 нагревают 2 часа при 250° и получают 4,2 *г* $C_6H_5SiCl_2H$, 3,2 *г* $C_6H_5SiCl_3$ и 20 *г* $(C_6H_5)_2SiCl_2$. Из 54,5 *г* C_6H_6, 21,6 *г* H_2SiCl_2, 40,4 *г* $HSiCl_3$ и 0,02 моля BCl_3 после 12-часового нагревания в автоклаве при 150° при обычной обработке получают 4,26 *г* $C_6H_5SiCl_2H$. Приведены результаты 17 аналогичных опытов, проведенных при т-ре 369—487, давл. 70—280 *ат* с различным мол. соотношением $C_6H_6 : H_2SiCl_2 : HSiCl_3$. $C_6H_5SiCl_2$ и $(C_6H_5)_2SiCl_2$ используются как мономеры при изготовлении кремнийорганич. каучуков, смол и масел. $C_6H_5SiCl_2H$ может использоваться как исходный материал для синтеза других мономеров. В. Вдовин

65317 П. Способ получения 2-оксинафталин-3-карбоновой кислоты. Шульц, Бургдорф, Мартенс (Verfahren zur Herstellung von 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure. Schulz Otto Fritz, Burgdorf Kurt, Martens Heinrich) [Farbwerke Hoechst Akt. Ges. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 937957, 19.01.56

2-оксинафталин-3-карбоновую к-ту (I) получают взаимодействием щел. соли 2-оксинафталина (II) с CO_2 при т-ре ~ 235°, в присутствии гидридов щел. металлов. 2-$NaOC_{10}H_7$ (III) можно получать из II действием избытка NaH; получение NaH возможно прямо в реакционной смеси из Na и H_2. Во вращающийся автоклав, являющийся одновременно мельницей, помещают 144 вес. ч. II и 28,8 вес. ч. NaH и в атмосфере сухого N_2 перемешивают 2 часа при 120—150° и 2 часа при 200°; затем вытесняют газы CO_2, заполняют автоклав CO_2 (5 *ат*), нагревают 2 часа при 240°, освобождают от H_2, снова заполняют CO_2 и нагревают при 240° и 50 *ат* еще 6 час. После обычной обработки получают I с выходом 45% на взятый для р-ции II. При получении III из 72 вес. ч. II и 40%-ного NaOH (или KOH) с последующей добавкой 3 вес. ч. NaH в реакционную смесь выход III 42%. При применении сухого III или при использовании KH, LiH выходы I составляют 47%. В. Вдовин

65318 П. Способ получения 1,4-диамино-2,3-дицианоантрахинона и его замещенные в ядре производных. Бауман (Verfahren zur Herstellung von 1,4-Diamino-anthrachinon-2,3-dinitril und dessen Kernsubstitutionsderivaten. Baumann Fritz) [Farbenfabriken Bayer A.-G.] Пат. ФРГ 935669, 24.11.55

1,4-диамино-2,3-дицианоантрахинон (I) или его производные получают взаимодействием натриевой соли 1,4-диаминоантрахинон-2,3-дисульфокислоты (II) (или ее производных) с цианидами щел. металлов. К р-ру 12 вес. ч. II, 3,5 вес. ч. Na_2CO_3 в 150 вес. ч. H_2O при 50° добавляют р-р 10,4 вес. ч. NaCN в 50 вес. ч. H_2O. Реакционную смесь нагревают, перемешивая до 95°, выпадение кристаллов заканчивается через 15—20 мин. I отсасывают еще горячим, многократно промывают водой и CH_3OH и после высушивания получают 7,5—7,8 вес. ч. I, который растворим в конц. H_2SO_4 со слабо зеленым окрашиванием, в 90%-ной H_2SO_4 — с коричневым, а после добавления к этому р-ру параформальдегида интенсивно зеленым. I плохо растворим в низкокипящих органич. р-рителях;

перекристаллизация возможна из хинолина или нитробензола. К 28 вес. ч. 1,4-диамино-6,7-дихлорантрахинон-2,3-дисульфокислоты (приведена схема получения) в р-ре 680 вес. ч. H_2O, нейтрализованного необходимым кол-вом Na_2CO_3, добавляют 24 вес. ч. NaCN и нагревают р-р при 95° до прекращения выпадения 1,4-диамино-6,7-дихлор-2,3-дицианоантрохинона (III). Синие кристаллы отсасывают в горячем состоянии и промывают горячей H_2O. III растворяется в конц. H_2SO_4 без заметного окрашивания, после добавления параформальдегида — сине-зеленое окрашивание, переходящее в коричневое при нагревании. Аналогично из 1,4-диамино-6-хлорантрахинон-2,3-дисульфокислоты (описано получение) приготовляют 1,4-диамино-6-хлор-2,3-дицианоантрахинон из 1,4-диамино-5-нитроантрахинона-2,3-дисульфокислоты (указана схема получения) приготовляют 1,4-диамино-2,3-дициано-5-нитроантрахинон (IV) в виде синего порошка, растворяющегося в конц. H_2SO_4 с оливковокоричневым окрашиванием; р-р IV в пиридине — синий. В. Вдовин

65319 П. Новые производные γ-пирона. (Nouveaux dérivés de la γ-pyrone) [Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc]. Франц. пат. 1135107, 24.04.57

Соединения общей ф-лы $ArO_2SOCH_2C{=}CHC(O)C(OR){=}CHO$, где R — низший алкил, Ar — арил (фенил или нафтил), который может быть замещен низшим алкилом или алкоксилом с 1—4 атомами С или атомом галоида, получают: а) конденсацией соединений общей ф-лы ArX с γ-пироном общей ф-лы $YCH_2C{=}CHC(O)C(OR){=}CHO$, где X и Y — группы атомов, способные при взаимодействии образовывать группировку $—OSO_2—$. В частности, ArX может быть галоидангидридом арилмоносульфокислоты, а Y-группой OH, или же ArX — соль арилмоносульфокислоты (напр., Ag-соль), а Y — атом галоида. Р-цию проводят в щел. среде; б) алкилированием γ-пиронов общей ф-лы $ArO_2SOCH_2C{=}CHC(O)C(OH){=}CHO$ по одному из известных способов. К перемешиваемой смеси 15,6 *г* 2-оксиметил-5-метоксипирона-4 (I), 15,2 *г* K_2CO_3 и 150 *мл* воды прибавляют по каплям 21 *г* *n*-толуолсульфохлорида в 25 *мл* воды. Смесь перемешивают 6 час., осадок отфильтровывают и высушивают. Получают 23 *г* *n*-толуолсульфоната I, т. пл. 134° (из сп.). Аналогично из 15,6 *г* I получают 32 *г* *n*-хлорбензолсульфоната I, т. пл. 152° (из ацетона). Получаемые производные γ-пирона могут служить полупродуктами для синтеза инсектицидов фунгицидов, акарицидов или красителей. Б. Фабричный

65320 П. Получение тетрагидро-γ-пиронов, алкилированных в положении 2. Диссельнкёттер, Курц (Verfahren zur Herstellung in 2-Stellung alkylierter Tetrahydro-γ-pyrone. Disselnkötter Hans, Kurtz Peter) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1010530, 19.12.57

Пропаргиловые спирты, замещ. в положении 3 аллильным (или замещ. аллильным) остатком, гидратируют по известному способу, напр. действием разб. к-т в присутствии соединений Hg, причем образуются соединения ф-лы $OCH(R)CH_2C(O)CH_2CH_2$ (I). К нагретому до 50°, перемешиваемому р-ру 1 *г* $HgSO_4$ в 333 *мл* 10%-ной H_2SO_4 в течение 10 мин. прибавляют по каплям 56 *г* 5-гексен-2-инола-1, затем через каждые 30 мин. прибавляют 6 раз по 0,5 *г* $HgSO_4$; общее время р-ции 5 час. Смесь экстрагируют эфиром, при перегонке получают 40 *г* I ($R = CH_3$), т. кип. 60—64°/18 *мм*, семикарбазон, т. пл. 175—176°, *n*-нитрофенилгидразон, т. пл. 141°. Аналогично получают I ($R = C_2H_5$), т. кип. 43°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4491, *n*-нитрофенилгидразон, т. пл. 122°, а также $OC(CH_3)_2CH_2C(O)CH_2CH_2$ с т. кип. 68°/15 *мм* и $n^{20}D$ 1,4490, семикарбазон, т. пл. 170°, и $OCH(CH_3)CH(CH_3)C(O)CH_2CH_2$ с т. кип. 65°/14 *мм*, $n^{20}D$ 1,4530, семикарбазон, т. пл. 187°, *n*-нитрофенилгидразон, т. пл. 155°. В. Красева

65321 П. Производные дигидропирана. Лонгли, Эмерсон, Шейфер (Dihydropyran derivatives. Longley Raymond I., Jr, Emerson William S., Shafer Theodore C.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2774772, 18.12.56

При нагревании смеси α,β-ненасыщ. альдегидов $R'CH{=}C(R^2)CHO$ с эфирами β-алкоксиакриловых к-т $R^3C(OR){=}C(R^4)COOR$ при 100—300° в течение 1—50 час. (в случае низкомолекулярных компонент лучше 12—36 час. при 100—200°) получают производные пирана ф-лы $R'CHC(R^2){=}CHOC(R^3)(OR)C(R^4)(COOR)$ (I); R — алкил, содержащий 1—5 атомов С; R' — H, CH_3, C_6H_5; R^2, R^3 и R^4 — H, CH_3. Для предотвращения полимеризации к реакционной смеси добавляют ингибиторы (напр., гидрохинон, пирогаллол, β-нафтол, ди-*трет*-бутилгидрохинон); однако при использовании альдегидов и эфиров с большим мол. весом в них нет необходимости, если работать при низкой т-ре и наименьшем времени р-ции. Можно проводить р-цию в инертных р-рителях или разбавителях. Компоненты обычно берут в эквимолекулярных кол-вах, однако в случае легкополимеризующихся ненасыщ. альдегидов (напр., акролеин) лучше применять избыток ненасыщ. эфира. Для летучих в-в лучше использовать автоклав. I можно подвергать щел. гидролизу, а образующиеся соли превращать в соответствующие к-ты действием минер. к-т; из образующихся к-т можно получить щел., щел.-зем. или аммонийные соли, а также соли тяжелых металлов. I могут быть использованы в качестве промежуточных продуктов для получения поверхностноактивных и терапевтич. агентов, красителей, синтетич. смол и пластиков, фунгицидов, инсектицидов, паразитоцидов; наличие двойной связи в I дает возможность вводить их в р-ции полимеризации и сополимеризации, а также использовать ее для введения различных заместителей в пирановое кольцо (напр., сульфогруппа, галоиды). Смесь 48,5 *г* $CH_2{=}CHCHO$, 147,5 *г* $C_2H_5OCH{=}CHCOOC_2H_5$ и 0,5 *г* гидрохинона медленно нагревают в автоклаве до 180° и выдерживают при этой т-ре 24 часа, фракционируют, получают I ($R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = H$, $R = C_2H_5$) (II), т. кип. 114—116°/17—19 *мм*, $n^{25}D$ 1,4462; Na-, Pb- или Cu-соли соответствующей к-ты являются важными продуктами в произ-ве красителей, инсектицидов и фунгицидов. Смесь II и 1 вес. ч. $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ оставляют стоять до полной полимеризации (до прекращения изменения вязкости), катализатор разлагают водой, отгоняют воду, получают желтоватую смолу, растворимую в ацетоне и денатурированном спирте; пленки, полученные из этой смолы, почти бесцветны, прозрачны и устойчивы к нагреванию и солнечным лучам; р-р 30—50 ч. смолы в 50—70 ч. ацетона (или спирта) является хорошим лаком для покрытия дерева. Г. Швехгеймер

65322 П. Очистка меламина. Ботрайт (Melamine purification. Boatright Leslie G.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2755887, 24.07.56

Чистый меламин (I) выделяют из смеси паров I и загрязнений охлаждением при атмосферном давлении этих паров до 180—356° (лучше 200—275°), контактированием с охлаждающей средой. Чистый I удаляют, а остальную часть газов охлаждают до 65—100° для

выделения оставшегося сырого I; перед последней операцией можно оставшиеся пары еще раз подвергнуть обработке, аналогичной описанной выше. Процесс можно проводить непрерывно или периодически. Охлаждающей средой должны быть в-ва, инертные к I и загрязнениям, напр. газы [воздух, NH_3, N_2, $(NH_4)_2CO_3$], жидкости (высококипящие углеводородные фракции) или твердые в-ва (песок, галька, кирпич, силикагель, I). Сырой I, полученный охлаждением реакционной смеси до 65—100°, можно очистить, подвергнув вторично обработке, описанной выше, или другими методами. Газообразную смесь, полученную в реакторе для превращения мочевины в I, нагретую до 400°, пропускают через холодильник, снабженный рубашкой и скребком для удаления твердого I со стенок, отходящие пары барботируют через большой объем воды, через 10 мин. из холодильника получают 26 вес. ч. I, имеющего чистоту 99,8%. Лучше проводить очистку I, используя в качестве охлаждающей среды твердый I (70% которого измельчено до 100—200 меш), который поддерживается в псевдоожиженном состоянии (при 180—356°), или смесью паров, подлежащих очистке, или введением инертного газа [NH_3, N_2, воздух, $(NH_4)_2CO_3$], нагретого до необходимой т-ры; избыточное тепло удаляют или внешним охлаждением или предварительным охлаждением исходной смеси паров, содержащих I; из аппарата периодически или непрерывно удаляют часть I. В вертикальную стеклянную трубу диам. 50 *мм* загружают 390 *г* чистого I (на 80% измельчен до 100 меш), снизу пропускают газообразную смесь I (92 вес. %) и загрязнений, со скоростью 40 *л/мин* при 400°, через 15 мин. объем I в трубке увеличивается до 573,5 *см*³, что дает возможность через боковой отвод удалять часть твердого I; половину удаленного I возвращают в токе NH_3 в нижнюю часть трубки, другую половину отделяют как продукт, содержащий 99,8% I; после достижения равновесия т-ра в верхней части твердого I в трубке в течение 4 час. поддерживается 220—225°. Г. Швехгеймер

65323 П. **Способ обезвоживания N,N-диизопропил-2-бензтиазолсульфенамида. Гендерсон** (Production of dry N,N-diisopropyl-2-benzothiazolesulfenamide. Henderson Robert E.) [The Goodyear Tire & Rubber Co.]. Пат. США 2782202, 19.02.57

Влажный N,N-диизопропил-2-бензтиазолсульфенамид (I) частично разлагается особенно при нагревании. I обезвоживают, добавляя к неочищ. I горячую воду (т-ра < 100°) и центрифугируя смесь при т-ре, достаточной для того, чтобы I находился в расплавленном состоянии. Получают I, содержащий < 0,4 (обычно ~ 0,2%) воды с т. пл. 50—55°; т-ра плавления чистого I 56—58°. Метанольный р-р I получают р-цией 2,2-*бис*-бензтиазолдисульфида, N-хлордиизопропиламина и $(изо\text{-}C_3H_7)_2NH$ в среде CH_3OH. К темному р-ру, содержащему примеси, прибавляют воду, нагретую до 60—65°, в 3-кратном кол-ве по отношению к весу взятого 2,2-*бис*-бензтиазолдисульфида, смесь перемешивают 15 мин. и затем дают отстояться I от водн. фазы. Расплавленный I, содержащий 6—10% воды, отделяют от водн. фазы и направляют в скоростной центробежный сепаратор, обогреваемый до 60° паром, через рубашку. Получают практически безводн. I, содержащий < 0,2% воды. Этот процесс может быть проведен и без предварительного отстаивания.

Б. Фабричный

65324 П. **Производные фентиазина и способ их получения** (Phenthiazine derivatives and a process for their preparation) [Soc. des Usines Chimiques Rhone-Poulenc]. Англ. пат. 725172, 2.03.55; 731016, 1.06.55

Соединения общей ф-лы (I) и их соли, где R — диметил- или диэтиламиноалкил с прямой или разветвленной цепью из 2—3 атомов C (напр., $-(CH_2)_3-$), а X — феноксигруппа в 1 или 3 положении фентиазинового цикла, получают конденсацией 1- или 3-феноксифентиазинов (II) с соответствующим диалкиламиноалкилгалогенидом или его солью, напр. 3-диметил- или 3-диэтиламино-1-хлорпропаном, в присутствии связывающего кислоты агента ($NaNH_2$, Na, NaOH,

I

KOH, LiH, *трет*-C_4H_9ONa, фенил- и бутиллитий) в кипящем неполярном органич. р-рителе: бензоле, толуоле, ксилоле. Получены: оба 10-(3′-диметил- и один 10-(3′-диэтиламинопропил)-феноксифентиазины. Описаны соли с малеиновой, щавелевой и HCl- к-тами. II синтезированы циклизацией *м*-феноксидифениламина с S в присутствии J_2 с последующей фракционной кристаллизацией из смеси бензола и циклогексана (пат 725172). I, где R — ω-аминоалкил с прямой или разветвленной алифатич. цепью из 2—3 атомов C, а X — H, галоид, алкил- или алкоксигруппа с ⩽ 4 атомами C, получают: а) обработкой соответствующих I, где R — ω-галоидалкил, NH_3 или фталимидом с последующим действием NH_2NH_2 на фталимидное производное; б) каталитич. гидрированием или восстановлением (напр., $LiAlH_4$) соответствующих ω-цианалкильных производных; в) взаимодействием I, не замещенного в положении 10, с фталимидоалканом типа $CO(o\text{-}C_6H_4)-CON-A-Y$, где Y — галоид, и обработкой продукта р-ции $NH_2-NH_2 \cdot H_2O$ (III). Так, 3-хлор-10-(3′-хлорпропил)- или 10-(2′-хлорэтил)-фентиазин нагревают с NH_3 в C_2H_5OH или с фталимидом K в диметилформамиде с последующим нагреванием с III в спирте, аналогично обрабатывают 10-(2′-хлорпропил)- (IV) и 1-хлор-10-(3′-хлорпропил)-фентиазин (V); 10-(2′-цианэтил)-фентиазин и его 3-хлор- и 3-метильные производные восстанавливают $LiAlH_4$ или гидрированием со скелетным Ni; 3-хлорфентиазин нагревают с бромпропилфталимидом в ксилоле в присутствии $NaNH_2$ и затем нагревают продукт р-ции с III. Получены малеинаты указанных I. IV и V получают обработкой $SOCl_2$ соответствующих ω-оксипропильных производных, получаемых гидролизом 10-(2′-VI)- и 1-хлор-10-(3′-VI)- [VI — тетрагидропиранилоксипропил]-фентиазинов, которые синтезируют действием 2-тетрагидропиранилокси-1-хлорпропана на фентиазин или 3-тетрагидропиранилокси-1-хлорпропана на 1-хлорфентиазин.

В. Шведов

См. также: Метилвинилкетон, определение 64259. 1,4-Дибромбутан, дегалоидирование 64348. Амины, синтез 64369; нитрование 64375. Метиламин, определение 64262. Гуанидин, получение 64381. Сероуглерод, определение в бензоле 64264. Кремнийорганич. соединения 64521—64536, 64568. Бензол, алкилирование 64399. *n*-Ксилол, определение 64265. Многоатомные фенолы, определение 64267. Ацетанилид, алкилирование 64424. Нафталин, парофазное бромирование 64346. Монохлорнафталины, каталитическая изомеризация 64343. 3-Метилфуран, синтез 64455. Нитротиофены, определение в нитробензоле 64271

ПРОМЫШЛЕННЫЙ СИНТЕЗ КРАСИТЕЛЕЙ

Редактор *Н. А. Медзыховская*

65325. **Азокрасители, производные люминола. Пaржизек, Моучка** (Azobarviva odvozena od luminolu. Pařízek R., Moučka V.), Chem. průmysl, 1957, 7, № 12, 651—652 (чешск.; рез. русск., англ.)

Описаны свойства нескольких полученных в лабо-

ратории азокрасителей производных 5-аминофталгидразида (люминола). Проведены ориентировочные опыты для изучения их практич. применения. Н. М.

65326. Сернистые красители из карбазолиндофенолов. Мориваки, Манабэ, Хияма (Moriwaki Shinsaku, Manabe Osamu, Hiyama Hachiro), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 9, 1092—1093 (японск.)

Конденсацией *n*-аминофенола (I) с карбазолом (II), N-этилкарбазолом и 2,3-бензокарбазолом (III), а также 3-метил-4-аминофенола с II при т-ре от —30 до —35° в 94%-ной H_2SO_4 получены соответствующие индофенолы. Осернением полученных индофенолов кипячением в течение 55 час. в р-ре Na-полисульфида в бутиловом спирте получены сернистые красители — аналоги гидронового синего. Индофенол из I с III не дал сернистого красителя, поэтому автор считает строение, предложенное для этих красителей (Venkataraman. The chemistry of synthetic dyes, 1106), неправильным. С. Петрова

65327. Исследования красителей для ацетилцеллюлозы. XIII. β-Хлорэтиловые эфиры антрахинонилкарбаминовой кислоты. (II). Найки, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1956, 14, № 5, 332—337 (японск.)

Исследованы р-ции 1,4-диамино-2-метилантрахинона (I) и 1,4-диамино-2-метоксиантрахинона (II) с $ClCOOC_2H_4Cl$ (III) и $ClCOOC_2H_5$; изучены физ. и хим. свойства получаемых в-в, а также их колористич. свойства при применении в качестве дисперсных красителей для ацетилцеллюлозных волокон. 0,5 *г* I, т. пл. 242—244° и 0,42 *г* Na_2CO_3 (IV) нагревают в 30 *мл* толуола, при кипении по каплям приливают 0,32 *г* III в 5 *мл* толуола и кипятят 3 часа, отфильтровывают горячим минер. в-ва, фильтрат упаривают и кристаллизацией остатка из толуола выделяют 0,56 *г* 1-амино-2-метил-4-(β-хлорэтоксикарбониламино)-антрахинона (V), выход 79%, красновато-фиолетовые иглы, т. пл. 226—227° (из толуола), $\lambda_{макс}$ (в толуоле) 522 и 553 *мμ*. 1 *г* тонкорастертого V и 45 *г* 20%-ного р-ра KOH нагревают 5 час. при 108—109°, разбавляют водой, фильтруют, осадок промывают водой, сушат и 3 раза извлекают 100 *мл* горячего толуола и из экстракта выделяют 0,6 *г* 1-амино-2-метил-4-(β-оксиэтиламино)-антрахинона, выход 73%, блестящие коричневато-фиолетовые иглы, т. пл. 240—241° (из толуола). 0,91 *г* II и 0,35 IV нагревают в 150 *мл* толуола, при кипении приливают 0,52 *г* III в 5 *мл* толуола и кипятят 7 час., фильтруют горячим, фильтрат упаривают вдвое и охлаждением выделяют 0,95 *г* 1-амино-2-метокси-4-(β-хлорэтоксикарбониламино)-антрахинона (VI), выход 75%, блестящие красновато-коричневые иглы, т. пл. 211—212° (из толуола), $\lambda_{макс}$ (в толуоле) 513 и 546 *мμ*. 1 *г* тонкорастертого VI и 45 *г* 20%-ного KOH нагревают 10 час. при 108—109°, разбавляют водой, фильтруют, осадок промывают водой, сушат и извлекают 250 *мл* горячего толуола, из экстракта выделяют 0,5 *г* 1-амино-2-метокси-4-(β-оксиэтиламино)-антрахинона, выход 60%, блестящие темно-фиолетовые иглы, т. пл. 224—225° (из толуола). 0,5 *г* I, 0,68 *г* III и 0,5 *г* IV кипятят 3 часа в 30 *мл* толуола, фильтруют и конц-ией фильтрата выделяют 0,79 *г* 1,4-*бис*-(β-хлорэтоксикарбониламино)-2-метилантрахинона (VII), выход 86%, коричневые иглы, т. пл. 146—147° (из сп.), $\lambda_{макс}$ (в толуоле) 459 *мμ*. 1 *г* V, 0,36 *г* $ClCOOC_2H_5$ и 0,36 *г* IV в 50 *мл* толуола нагревают в запаянной трубке 5 час. при 120—130°, фильтруют горячим, упаривают фильтрат до ~ 20 *мл*, охлаждают, отфильтровывают 0,4 *г* V, фильтрат упаривают досуха, остаток обрабатывают спиртом и отфильтровывают 0,6 *г* 1-этоксикарбониламино-2-метил-4-(β-хлорэтоксикарбониламино)-антрахинона (VIII), выход 50%, блестящие коричневые иглы, т. пл. 150—151° (из сп.), $\lambda_{макс}$ (в толуоле) 464 *мμ*. 0,8 *г* I и 0,4 *г* IV нагревают в 250 *мл* C_6H_6, при кипении приливают р-р 0,4 *г* $ClCOOC_2H_5$ в 40 *мл* C_6H_6 и кипятят 10 час., фильтруют, фильтрат упаривают до ~ 100 *мл* и по охлаждении выделяют 0,7 *г* 1-амино-2-метил-4-этоксикарбониламиноантрахинона (IX), выход 68%, коричневые иглы, т. пл. 229—230° (из толуола), $\lambda_{макс}$ (в толуоле) 527 и 560 *мμ*. 0,3 *г* IX, 0,1 *г* III и 0,1 *г* IV в 20 *мл* толуола кипятят при размешивании 6 час., фильтруют горячим, фильтрат упаривают до 5 *мл*, прибавляют 30 *мл* спирта и выделяют 0,3 *г* 1-(β-хлорэтоксикарбониламино)-2-метил-4-этоксикарбониламиноантрахинона (X), выход 75%, блестящие коричневые призмы, т. пл. 163—164° (из сп.), $\lambda_{макс}$ (в толуоле) 466 *мμ*. 1,34 *г* II, 1,57 *г* III и 1,16 *г* IV кипятят 7 час. в 150 *мл* толуола, фильтруют горячим, фильтрат упаривают и по охлаждении выделяют 1,98 *г* 1,4-ди-(β-хлорэтоксикарбониламино)-2-метоксиантрахинона (XI), выход 82%, блестящие желтовато-коричневые иглы, т. пл. 203—204° (из толуола), $\lambda_{макс}$ (в толуоле) 460 *мμ*. XI с выходом 89% получают аналогично из 1 *г* II, 1,6 *г* III и 1,2 *г* IV в 15 *мл* ксилола (кипячение, 9 час.). 1,5 *г* VI, 0,52 *г* $ClCOOC_2H_5$ и 0,51 *г* IV в 45 *мл* толуола нагревают в запаянной трубке 5 час. при 120—130°, фильтруют горячим и упариванием фильтрата досуха получают 1,5 *г* 1-этоксикарбониламино-2-метокси-4-(β-хлорэтоксикарбониламино)-антрахинона (XII), выход 84%, красновато-коричневые иглы, т. пл. 164—165° (из сп.), $\lambda_{макс}$ (в толуоле) 467 *мμ*. 2 *г* II и 0,8 *г* IV нагревают в 400 *мл* C_6H_6, при кипении приливают р-р 1 *г* $ClCOOC_2H_5$ в 40 *мл* C_6H_6 и кипятят 10 час., фильтруют горячим, фильтрат упаривают до ~ 33% объема и по охлаждении выделяют 2 *г* 1-амино-2-метокси-4-этоксикарбониламиноантрахинона (XIII), выход 78%, блестящие коричневые иглы, т. пл. 232—233° (из толуола), $\lambda_{макс}$ (в толуоле) 515 и 548 *мμ*. 1,4 *г* XIII и 0,5 *г* IV нагревают в 100 *мл* толуола, при кипении приливают р-р 0,7 *г* III в 50 *мл* толуола и кипятят 4 часа, фильтруют горячим, фильтрат упаривают до ~ 50 *мл*, по охлаждении отфильтровывают 0,15 *г* XIII, дальнейшим упариванием фильтрата досуха выделяют 1,2 *г* 1-(β-хлорэтоксикарбониламино)-2-метокси-4-этоксикарбониламиноантрахинона XIV, выход 65%, коричневато-желтые иглы, т. пл 196—197° (из толуола), $\lambda_{макс}$ (в толуоле) 464 *мμ*. V—XIV окрашивают ацетилцеллюлозные волокна в цвета от красно-фиолетового до красно-коричневого; светопрочность для V 4—5, для остальных 6 и 6—7, прочности к стирке от 3 до 5, к CH_3OH и H_2SO_4 5, к NaOH от 4 до 5, к воспламенению 5. Часть XII см. РЖХим, 1958, 61943.

С. Петрова

65328 П. Азокрасители, их получение и применение (Colorants azoïques, leur préparation et leurs applications) [Sandoz (Soc. An.)]. Франц. пат. 1110281, 10.02.56

Моноазокрасители общей ф-лы (I) (X — окси- или метоксигруппа; Y — H или неионогенный заместитель, могущий обычно присутствовать в азокрасителях; Z — CH_3, $CONH_2$ или CONH-алкил; R — алкил, амино-, алкиламино-, алкоксиалкиламино-, циклоалкиламино-, аралкиламино- или ариламиногруппа или групп

CH_2CH_2—A—CH_2CH_2—NH—; A — простая связь, —O—, низший алкилен или замещ. или незамещ. арилен; группа SO_2R находится в положениях 4, 5 или 6, циангруппа в положениях 3′ или 4′) получают азосочетанием соответствующих составляющих. При обработке I непосредственно или на волокне металлотдающими реагентами, преимущественно Cr или Co, получают металлич. комплексы I, содержащие <2 атомов металла на 2 молекулы моноазокрасителя. I могут применяться в качестве протравных красителей для шерстяных (ШВ) и полиамидных волокон, металлич. комплексы I — для крашения из нейтр. ванны ШВ, шелковых и полиамидных волокон, а также кожи; при этом получают прочные коричневато-желтые, оранжевые и красные окраски. 30,8 ч. 2-аминофенол-4-(2′-карбоксисульфанилида) (II) растворяют в 200 ч. воды и 15 ч. 30%-ного NaOH, прибавляют 6,9 ч. $NaNO_2$ и выливают при 5° на смесь 30 ч. 30%-ной HCl и 50 ч. воды со льдом. Диазораствор сочетают с р-ром 20 ч. 1-(4′-цианфенил)-3-метил-5-пиразолона (III), 25 ч. соды, 15 ч. 30%-ного р-ра NaOH в 200 ч. воды и выделяют краситель, окрашивающий ШВ по протравному способу в красновато-оранжевый цвет. Приведены аналогичные красители (указаны диазо- и азосоставляющие и цвет окраски ШВ по протравному способу): II, 1-(3′-цианфенил)-3-метил-5-пиразолон (IV), оранжево-красный (ОК); II, 1-(3′-циан-4′-хлорфенил)-3-метил-5-пиразолон (V), ОК; 2-аминофенол-4-(3′-карбоксисульфаниламид), V, ОК; 2-аминофенол-4-(3′-сульфамидосульфанилид), V, ОК; 2-аминофенол-4-бутилсульфамид, III, ОК; 2-аминофенол-4-циклогексилсульфамид, III, ОК; 2-аминофенол-4-бензилсульфамид, III, ОК; 2-аминофенол-4-сульфанилид (VI), 1-(3′-цианфенил)-5-пиразолон-3-карбоксиламид, красный; VI, 1-(4′-цианфенил)-5-пиразолон-3-этилкарбоксиламид, красный; 2-аминофенол-4-(2′-хлорсульфанилид), 1-(4′-цианфенил)-5-пиразолон-3-карбоксиламид, красный; 2-аминофенол-4-(4′-метилсульфанилид), 1-(3′-цианфенил)-5-пиразолон-3-метилкарбоксиламид, красный; а также их металлич. комплексы (указаны диазо- и азосоставляющие и цвета окраски ШВ их Cr- и Co-комплексами): 2-аминофенол-4-метилсульфамид (VII), III, —, желто-коричневый (ЖК); 2-аминоанизол-4-метилсульфамид, III, красно-оранжевый (КО), —; VII, V, КО, ЖК; 2-аминофенол-5-метилсульфамид (VIII), IV, желтовато-красный, —; VIII, III, синевато-красный, —; 2-аминофенол-4-сульфамид, V, КО, ЖК; 2-аминофенол-4-пирролидилсульфамид, III, КО, ЖК; VIII, V, красный коричневато-желтый (КЖ); 2-амино-4-хлорфенол-5-сульфамид (IX), IV, красный, КЖ, IX, III, красный, КЖ 2-амино-4-хлорфенол-6-метилсульфамид, IV, красный, КЖ; 2-аминофенол-4-(3′-метоксипропилсульфамид), IV, КО, ЖК; 2-амино-5-нитрофенол-4-метилсульфонил (X), IV, красный, КЖ; X, III, красный, КЖ; 1-метокси-2-амино-4-метилсульфонилбензол, III, КО, ЖК; 2-аминоанизол-4-морфолилсульфамид, IV, КО, ЖК; 2-амино-4-хлорфенол-6-сульфамид (XI), III, красный, КЖ; XI, IV, красный, КЖ; 2-аминофенол-5-этилсульфамид, IV, красный, КЖ; 2-аминофенол-5-пропилсульфамид, IV, красный, КЖ; 2-аминофенол-5-(2′-метоксиэтилсульфамид), IV, красный, КЖ; 2-амино-4-метилфенол-5-сульфамид, IV, красный, КЖ; 2-аминофенол-4-метилсульфонил (XII), III, КО, ЖК; XII, V, КО, ЖК. Приведены примеры крашения ШВ красителем II → III и Cr-комплексом VIII → III. В. Уфимцев

65329 П. **Кислотные азокрасители, их получение и применение** (Colorants azoïques acides, leur préparation et leurs applications) [Sandoz (Soc. An.)]. Франц. пат. 1110152, 7.02.56

Кислотные красители общей ф-лы (I) (X — алкил ⩾4 атомами C, циклоалкил, аралкил или арил, напр., алкил с 4—12 атомами C, циклогексил, бензил или фенил; среднее ядро C_6H_4 может содержать заместители, кроме групп, способствующих растворению в воде, и NO_2; R—SO_3H является остатком ароматич. сульфокислоты, напр., бензол- или нафталинсульфокислоты, которая может содержать заместители: Cl, низшие алкил, алкоксил и алкилсульфонил) получают сочетанием 1 моля соответствующего диазотированного эфира *o*- или *м*-аминобензойной к-ты общей ф-лы $H_2N—C_6H_4—CO—O—C_6H_4X$ с 1 молем 1-арил-3-метил-5-пиразолон-сульфокислоты, содержащим заместители в арильном радикале. I пригодны для крашения шерсти, шелка и N-содержащих синтетич. волокон (найлона, перлона) и нейтр. или слабокислой ванны в желтый до зеленовато-желтого цвета с очень хорошими прочностями к свету, поту, стирке и щел. валке. К р-ру 32,5 ч. 4′-*н*-октилфенилового эфира II (II — *м*-аминобензойная к-та) в 60 ч. конц. CH_3COOH прибавляют 30 ч. конц. HCl и при 0—5° диазотируют 20%-ным водн. р-ром 7 ч. $NaNO_2$. Прозрачный диазораствор при 5—10° приливают к р-ру 32,3 ч. 1-(2′,5′-дихлорфенил)-3-метил-5-пиразолон-4′ - сульфокислоты (III) в 500 ч. воды и 35 ч. Na-ацетата и отфильтровывают зеленовато-желтый краситель. Аналогично получают следующие красители (указаны состав красителя и цвет окраски шерстяных волокон): 4′-*трет*-амилфениловый эфир II (IV) → 1-(2′-хлорфенил)-3-метил-5-пиразолон-5′-сульфокислота, зеленовато-желтый; IV → III, зеленовато-желтый; 4′-трет-бутилфениловый эфир V (V — антраниловая к-та) → III, зеленовато-желтый; 4′-циклогексилфениловый эфир II → 1-(2′-метилфенил)-3-метил-5 - пиразолон-5′ - сульфокислота, зеленовато-желтый; 4′-*н*-октилфениловый эфир V → 1-(2′-метоксифенил) - 3-метил-5-пиразолон-5′-сульфокислота, зеленовато-желтый; 4′-*трет*-бутилфениловый эфир 1-амино-4-хлор-3-бензойной к-ты → 1-(2′-метилсульфонилфенил)-3-метил-5-пиразолон-5′ -сульфокислота, желтый; 4′-трет-бутилфениловый эфир II (VI) → 1-(нафтил-2′)-3-метил-5-пиразолон-8′-сульфокислота, зеленовато-желтый; 4′-*н*-додецилфениловый эфир II → 1-фенил-3-метил-5-пиразолон-4′-сульфокислота, зеленовато-желтый; 2′-фенилфениловый эфир II → 1-(4′-хлорфенил)-3-метил-5-пиразолон-3′-сульфокислота, зеленовато-желтый; 4′-фенилфениловый эфир V → 1-(2′-метил-5′-хлорфенил) - 3-метил-5-пиразолон-4′ - сульфокислота, зеленовато-желтый; 4′-*н*-гексилфениловый эфир II → 1-(2′-этоксифенил)-3-метил-5-пиразолон-5′-сульфокислота, зеленовато-желтый; 4′-бензилфениловый эфир II → III, зеленовато-желтый; VI → 1-(нафтил-1′)-3-метил-5-пиразолон-6′-сульфокислота, зеленовато-желтый. В. Уфимцев

65330 П. **Способ получения нерастворимых в воде моноазокрасителей.** Краккер, Генгнагель (Verfahren zur Herstellung von wasserunlöslichen Monoazofarbstoffen. Kracker Herbert, Gengnagel Kurt) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 949897, 27.09.56

Доп. к пат. ФРГ 933581 (см. РЖХим, 1957, 72635). Моноазокрасители получают по способу пат. ФРГ 933581 с тем отличием, что в качестве диазосоставляющих применяют в-ва общей ф-лы X—N—C(Y)=N—N=N (X — замещ. или незамещ. аминофенил, циклоалкил или аралкил; Y — замещ. или незамещ. аминофенил, арил или аралкил; X — замещ. или незамещ.

аминофенил, когда Y — арил или аралкил, или когда X — циклоалкил или аралкил, Y — замещ. или незамещ. аминофенил) и сочетают их с обычно применяемыми при холодном крашении азосоставляющими (напр., ариламидами 2,3-оксикарбоновой или ацилуксусной к-ты) непосредственно или на ткани или другой основе; причем составляющие не должны содержать групп, способствующих растворению в воде, напр., карбоксильных или сульфогрупп. Получаемые нерастворимые в воде моноазокрасители пригодны для крашения растительных и синтетич. волокон; их окраски обладают хорошими прочностями, в частности, к перекисной отбелке. 50 *г* хлопкового волокна обрабатывают 45 мин. при 30° в грунтовочной ванне [р-р 1,75 *г* 2,5-диметокси-4-хлоранилида-I (I — 2,3-оксинафтойная к-та), 1,75 *мл* денатурированного спирта, 0,8 *мл* р-ра NaOH 38° Bé, 2,25 *мл* 33%-ного р-ра CH_2O и 3,5 *мл* теплой воды устанавливают на объем 1 *л* р-ром 5 *г* смачивающего вспомогательного в-ва типа олеинсульфоната и 10 *мл* р-ра NaOH 38° Bé в теплой (30°) воде], отжимают и проявляют при 15° в проявительной ванне [к р-ру 2,5 *г* 1-бензил-5-(2′-аминофенил)-1,2,3,4-тетразола (т. пл. 106°) и 5 *мл* водн. р-ра (1 : 10) продукта конденсации (II) окиси этилена с олеиловым спиртом прибавляют 4 *мл* HCl 20° Bé и диазотируют 0,75 *г* $NaNO_2$ в 4 *мл* воды; по окончании диазотирования прибавлением 1 *г* II, 1,5 *г* NaH_2PO_4, 7,1 *г* Na_2HPO_4 и воды устанавливают на 1 *л*], промывают, мылуют 15 мин. при 60° и 15 мин. при 100° и сушат, получают оранжевую окраску. Аналогично получают на волокне следующие красители (приведены диазосоставляющая и ее т-ра плавления в °C, ариламидная часть азосоставляющей производной I и окраска на хлопковых волокнах): 1-(3′-амино-4′-этоксифенил)-5-фенил-1,2,3,4-тетразол, 101, анилид, ало-красная; 1,(3′-амино-4′-этоксифенил)-5-(4′-метилфенил)-1,2,3,4-тетразол, 122, анилид, красная; 1-(3′-амино-4′-этоксифенил)-5 - (3′-метоксифенил) - 1,2,3,4-тетразол, 102, *n*-хлоранилид, красная; 1-(3′-амино-4′-этоксифенил)-5-(4′-хлорфенил) - 1,2,3,4 - тетразол, 136, *n*-анизидид, красная; 1-(4′-амино-2′,5′-диэтоксифенил)-5-бензил-1,2,3,4-тетразол, 102, анилид, гранатово-красная; 1-бензил-5-(2′-аминофенил)-1,2,3,4-тетразол, 106, 2-метокси-4-хлор-5-метиланилид, оранжевая; 1-циклогексил-5-(3′-амино-4′-метоксифенил) -1,2,3,4-тетразол, 167, 2,5-диметоксианилид 3-оксидифениленоксид-2-карбоновой к-ты, зеленовато-коричневая.

В. Уфимцев

65331 П. Металлизуемые дисазокрасители и способ их получения (Colorants disazoïques métallisables et leur procédé de préparation) [J. R. Geigy (Soc. An.)]. Франц. пат. 1109334, 24.01.56

Металлизуемые дисазокрасители общей ф-лы (I) (R — бензольный остаток, содержащий карбоксильную и оксигруппу в орто-положении друг к другу; X — простая связь или группы —CO—C_6H_4— или

HO—R—X—N=N— ... OCH₂COOH ... N=N ... HO ... HO₃S ... Q—R′—NH—R″(Z)(Z′) I

—NH—CO—C_6H_4—; Y — H или сульфогруппа; Q — группы —NH—, NHCO—, —NH—CO—NH— или —N = =C(S—)—; R — *м*- или *n*-фенилен, который может содержать заместители; R″ — остаток 1,3,5-триазинила; Z — аминогруппа, замещ. органич. остатком; Z′ — галоид, оксигруппа или (предпочтительно) аминогруппа, которая может быть замещена органич. остатком) получают диазотированием соответствующей 1-амино-4-(*o*-оксикарбоксибензолазо)-2-нафтоксиуксусной к-ты и последующим сочетанием в щел. среде с производным 2-амино-5-нафтол-7-сульфокислоты в присутствии в-в, облегчающих сочетание, напр., пиридина или алканоламинов. I окрашивают целлюлозные волокна из ванны, содержащей Na_2SO_4, в ровные, очень чистые, синие или зеленовато-синие цвета, оттенок которых не изменяется при последующей обработке Cu^{2+}-солями; получаемые окраски обладают очень хорошими прочностями к свету и стирке. 46,1 ч. аминоазокрасителя 5-амино-2-оксибензойная к-та (II) → 1-амино-6-сульфо-2-нафтоксиуксусная к-та (III) растворяют при 15° в 1500 ч. воды в присутствии соды, прибавляют р-р 7,6 ч. $NaNO_2$ в 20 ч. воды и при 15° приливают к смеси 42 ч. 30%-ной HCl и 80 ч. воды, размешивают несколько часов и охлаждают льдом до 0—5°. Одновременно растворяют 65,1 ч. продукта конденсации, полученного конденсацией 1 моля хлористого циануpa (IV), 1 моля 2-(4′-аминофениламино)-5-нафтол-7-сульфокислоты (V), 1 моля II и 1 моля анилина (VI), в присутствии 45 ч. соды в 1000 ч. воды, охлаждают до 0—5° и приливают при перемешивании 300 объемн. ч. пиридина, затем приливают при 0—5° полученный диазораствор, причем сочетание быстро заканчивается; получают дисазокраситель, окрашивающий волокна хлопка и регенерированной целлюлозы в чистый зеленовато-синий цвет, упрочняемый обработкой Cu^{2+}-солями. Приведены пример крашения хлопковых волокон этим красителем и примеры получения аналогичных красителей (указаны диазосоставляющая, в-ва, входящие в состав азосоставляющей — продукта конденсации — и цвет окраски хлопковых волокон): 5-(4′-аминобензоиламино)-2-оксибензойная к-та → III, 1 моль IV, 1 моль V и 2 моля VI, синий; II → III, 1 моль IV, 1 моль 2-(3′-аминобензоиламино)-5-нафтол-7-сульфокислоты и 2 моля сульфаниловой к-ты, синий; II → III, 1 моль IV, 1 моль 2-(3′-аминофенил)-5″-окси-нафто-1″,2″-5,4-тиазол-7″-сульфокислоты и 2 моля VI, синий.

В. Уфимцев

65332 П. Монометиновые красители, содержащие ядро тиобарбитуровой кислоты. Киз (Monomethine dyes containing a thiobarbituric acid nucleus. Keyes Grafton H.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2739147, 20.03.56

Монометиновые красители общей ф-лы Z—N(R)—C(R′)=C—CH=C—CO—N(R″)—C(=S)—NH—CO (I) (R и R″ — первичный алкил общей ф-лы C_nH_{2n+1} или арил бензольного ряда; R′ — первичный алкил общей ф-лы C_mH_{2m+1}; m = 1—4; n = 1—4; Z — неметаллич. атомы, необходимые для замыкания пирролового цикла) получают конденсацией альдегидов общей ф-лы Z—N(R)—C(R′)=CCHO с производными тиобарбитуровой к-ты общей ф-лы H_2C—CO—N(R″)—CS—NH—CO. I пригодны для получения фильтровых и основных слоев фотографич. пластинок и пленок и отличаются высоким поглощением и хорошей отбеливаемостью при фотографич. отбеливании. 2,1 *г* 1-фенил-2-тиобарбитуровой к-ты (II), 2 *г* 2,5-диметил-1-фенилпиррол-3-альдегида (III) и 50 *мл* абс. спирта кипятят 15 мин., по охлаждении выделяют 5-[(2,5-диметил-1-фенилпиррил-3)-метилен]-1-фенил-2-тиобарбитуровую к-ту, выход 60%, т. пл. 247—250° (разл. очищают разбавлением CH_3OH пиридинового р-ра). Аналогично получают: а) из 2,1 *г* II и 2,05 *г* 1-циклогексил-2,5-диметилпиррол-3-альдегида — 5-[(1-циклогексил-2,5-диметилпиррил-3)-метилен]-1-фенил-2-тиобарбитуровую к-ту, выход 83%, т. пл. 270—272° (разл.); б) из 2,1 *г* II и 1,65 *г* 2,5-диметил-1-*н*-пропилпиррол-3-альдегида — 5-[(2,5-диметил-1-*н*-пропилпиррил-3)-метилен]-1-фенил-2- тиобарбитуровую к-ту, выход 40%, т. пл. 282—284° (разл.);

в) из 2,1 г II и 2,9 г 1-лаурил-2,5-диметилпиррол-3-альдегида — 5-[(1-лаурил-2,5-диметилпиррил-3)-метилен]-1-фенил-2-тиобарбитуровую к-ту, выход 75%, т. пл. 186—188° (разл.; из пиридина + CH_3OH); г) из 1,7 г 1-этил-2-тиобарбитуровой к-ты (**IV**) и 2 г **III** — 5-[(2,5-диметил-1-фенилпиррил-3)-метилен]-1-этил-2-тиобарбитуровую к-ту, выход 64%, т. пл. 246—248° (разл.); д) из 1,7 г **IV** и 2,15 г 1-бензил-2,5-диметилпиррол-3-альдегида — 5-[(1-бензил-2,5-диметилпиррил-3)-метилен]-1-этил-2-тиобарбитуровую к-ту, выход 62%, т. пл. 252—254° (разл.); е) из 1,7 г **IV** и 1,7 г 1,2-диметилиндол-3-альдегида — 5-[(1,2-диметилиндолил-3)-метилен]-1-этил-2-тиобарбитуровую к-ту, выход 82%, т. пл. 246—248° (разл.); ж) из 1,7 г **IV** и 1,95 г 4-карбэтокси-3,5-диметилпиррол-2-альдегида — 5-[(4-карбэтокси-3,5-диметилпиррил-2)-метилен]-1-этил-2-тиобарбитуровую к-ту, выход 91%, т. пл. 273—275° (разл.); з) из 1,45 г 2-тиобарбитуровой к-ты (**V**) и 2 г **III** — 5-[(2,5-диметил-1-фенилпиррил-3)-метилен]-2-тиобарбитуровую к-ту, выход 94%, т. пл. 264—266°; и) из 1,45 г **V** и 2,2 г 1-*н*-гептил-2,5-диметилпиррол-3-альдегида — 5-[(1-*н*-гептил-2,5-диметилпиррил-3)-метилен]-2-тиобарбитуровую к-ту, выход 60%, т. пл. 254—256° (из пиридина + CH_3OH); к) из 2 г 1,3-диэтил-2-тиобарбитуровой к-ты и 2 г III — 1,3-диэтил-5-[(2,5-диметил-1-фенилпиррил-3)-метилен]-2-тиобарбитуровую к-ту, выход 87%, т. пл. 177—179° (из пиридина + CH_3OH); л) из 1,3 г барбитуровой к-ты и 2 г **III** — 5-[(2,5-диметил-1-фенилпиррил-3)-метилен]-барбитуровую к-ту, выход 97%, т. пл. 246—249° (из пиридина + CH_3OH). К р-ру 18,4 г Na в 300 *мл* абс. спирта прибавляют при 60° при перемешивании 128 г этилмалоната, затем 41,6 г этилтиомочевины, нагревают при 100° 6 час. при размешивании и 72 часа без перемешивания, прибавляют 300 ч. воды, отгоняют большую часть спирта, разбавляют 1 *л* холодной воды, фильтруют и подкислением выделяют **IV**, выход 89%.

В. Уфимцев

65333 П. Красители для искусственных волокон и способ их получения. Вёрт, Вейнштейн (Nouveaux colorants pour fibres articielles et leurs procédés de préparation. Woerth Louis, Weinstein Georges) [Cie Francaise des Matières Colorantes]. Франц. пат. 1111778, 5.03.56

Антрахиноновые дисперсные красители общей ф-лы

(I) (R — $C_6H_3(X)NHCOR'$; X — H, галоид или алкил с < 5 атомами C; R' — алкил с < 5 атомами C) получают конденсацией в органич. р-рителе 1,8-диокси-4,5-динитроантрахинона (II) с аминоациламинобензолами общей ф-лы $H_2N—C_6H_3(X)—NHCOR'$ (R' и X имеют вышеуказанное значение) или со смесью указанного аминоациламинобензола и аминобензола, бензольное ядро которого может быть замещено галоидом или алкилом. I пригодны для крашения волокон сложных эфиров целлюлозы, суперполиамидов и суперполиуретанов в яркие цвета с хорошими прочностями к свету, мокрым обработкам, парам HNO_2 и действию обесцвечивающих газов. Смесь 10 ч. **II**, 10 ч. *n*-аминоацетанилида (III) и 60 ч. хинолина нагревают 4 часа при 150° в отсутствие воды, разбавляют 150 ч. 15%-ной HCl, отфильтровывают и промывают горячей водой до нейтр. р-ции, получают синий краситель (К), который диспергируют при помощи Na-соли динафтилметандисульфокислоты. К окрашивает волокна ацетатного шелка (АШ) в яркий синий цвет. 3 ч. **II**, 3 ч. **III**, 2 ч. *n*-толуидина и 20 ч. хинолина нагревают 3 часа при 150—155° в отсутствие воды, разбавляют 50 ч. 15%-ной HCl, выдерживают 15 мин. при 50°, фильтруют и промывают небольшим кол-вом 15%-ной HCl и горячей водой до нейтр. р-ции, получают аналогичный К (**IV**). 3 ч. **II**, 3 ч. **III**, 2 ч. *n*-толуидина и 20 ч. амилового спирта кипятят 6 час. в отсутствие воды, по охлаждении фильтруют и промывают CH_3OH, осадок перемешивают при 50° с 50 ч. 15%-ной HCl, фильтруют и промывают 15%-ной HCl и водой, выделяют **IV**.

В. Уфимцев

65334 П. Промежуточные продукты красителей (Nouveaux intermédiaires de matières colorantes) [Imperial Chemical Industries Ltd.]. Франц. пат. 1109422, 27.01.56

Промежуточные продукты красителей — тетраазапорфины общей ф-лы (I), содержащие ⩾ 1 хлорметил или бромметил, связанный с атомом C ароматич. кольца или ядра тетраазапорфина (M — металл с ат. в. 24—29, R^1 и R^2 — H, хлорметил, бромметил, алкил, арил или аралкил или $R^1 + R^2$ образуют алициклич. кольцо; R^3, R^4, R^5, R^6, R^7 и R^8 — H, хлорметил, бромметил, алкил, арил или аралкил или попарно некоторые $R^3 + R^4$, $R^5 + R^6$ или $R^7 + R^8$ образуют замещ. или незамещ. алициклич., ароматич. или хиноидное ядро) получают нагреванием тетраазапорфинов общей ф-лы (I), но не содержащих хлорметильных или бромметильных групп и содержащих ⩾ 1 атома H, связанного с атомом C ароматич. кольца или ядра тетраазапорфина, с хлор- или бромметилирующим реагентом. Это нагревание можно проводить в присутствии $AlCl_3$ и(или) третичного амина, не подвергающегося хлорметилированию или бромметилированию в условиях р-ции. При размешивании осторожно прибавляют 10 ч. безводн. пиридина к 40 ч. безводн. $AlCl_3$, причем т-ра во время прибавления поднимается до ~ 160°, полученную прозрачную жидкость охлаждают до 60°, прибавляют при 60—65° 10 ч. *симм*-дихлордиметилового эфира (II) и 5 ч. тонкорастертого тетраметилдибензо-Ni-тетраазапорфина (III) и размешивают 90 мин. при 78—82°, постепенно выливают в смесь 120 ч. дробленого льда и 40 ч. конц. HCl, поддерживая т-ру < 20° дополнительным прибавлением льда, отфильтровывают, промывают водой до нейтр. р-ции и спиртом и сушат при 40° тетра-(хлорметил)-тетраметилдибензо-Ni-тетраазапорфин (**IV**), яркий красновато-синий (при проведении р-ции 1 час при 68—72° получают смесь три-(хлорметил)-тетраметилдибензо-Ni-тетраазапорфина и **IV**). Аналогично из 5 ч. гексаметилмонобензо-Ni-тетраазапорфина и **II** получают ди-(хлорметил)-гексаметилмонобензо-Ni-тетраазанорфин (**V**); из 5 ч. дициклогексенодибензо-Ni-тетраазапорфина и **II** — смесь (**VI**) три- и тетра-(хлорметил)-дициклогексенодибензо-Ni-тетраазапорфинов; из 5 ч. трициклогексеномонобензо-Ni-тетраазапорфина и **II** — ди-(хлорметил)-трициклогексеномонобензо-Ni-тетраазапорфина (**VII**); из **III** и 10 ч. *симм*-дибром-

диметилового эфира — тетра-(бромметил)-тетраметилдибензо-Ni-тетраазапорфин (VIII). К жидкой смеси 10 ч. безводн. пиридина, 40 ч. безводн. $AlCl_3$ и 50 ч. II прибавляют при 60—65° 5 ч. Cu-тетраазапорфина, нагревают 2 часа при 80—82° и выливанием в смесь льда и HCl (к-ты) выделяют ди-(хлорметил)-Cu-тетраазапорфин (IX), синий. К смеси 53,5 ч. безводн. $AlCl_3$ и 180 ч. $C_6H_5NO_2$ при 25—30° при размешивании прибавляют 9,8 ч. октафенил-Ni-тетраазапорфина, размешивают 1 час при 25—30°, прибавляют 18,4 ч. II, размешивают 3 часа при 25—30° и разбавлением смесью 50 ч. конц. HCl и 350 ч. спирта при < 20° (при охлаждении льдом с солью) выделяют смесь (X) ди- и три-(хлорметил)-октафенил-Ni-тетраазапорфинов. К смеси 10 ч. безводн. пиридина, 40 ч. безводн. $AlCl_3$ и 10 ч. II прибавляют при 65—70° 5 ч. тонкорастертого монометилмонобензилтрибензо-Ni-тетраазапорфина, размешивают 1 час при 68—72° и выливанием в смесь 120 ч. дробленого льда и 40 ч. конц. HCl выделяют смесь тетра- и пента-(хлорметил)-монометилмонобензилтрибензо-Ni-тетраазапорфинов, синий. Смешивают при 25—30° 50 ч. безводн. $AlCl_3$ и 50 ч. II, прибавляют 5,2 ч. трициклогексенодифенил-Ni-тетраазапорфина, размешивают 1 час при 25—30° и разбавлением при охлаждении смесью 10 ч. конц. HCl и 200 ч. спирта выделяют смесь ди- и три-(хлорметил)-трициклогексенодифенил-Ni-тетраазапорфинов, зеленый. К 66,5 ч. конц. H_2SO_4 при 20—25° при размешивании прибавляют 20 ч. моноциклогексенотрибензо-Co-тетраазапорфина, затем 133 ч. $ClSO_3H$ и 40 ч. параформальдегида, размешивают 6 час. при 90—95° и выливанием в смесь воды и льда выделяют тетра-(хлорметил)-моноциклогексенотрибензо-Co-тетраазапорфин (XI), синий. В. Уфимцев

65335 П. Красители (Nouvelles matières colorantes) [Imperial Chemical Industries Ltd.]. Франц. пат. 1109423, 27.01.56

Красители получают обработкой I (шифры обозначений и ф-лу, см. предыдущий реферат), содержащих хлор- или бромметильные группы, при которой атомы Cl или Br хлорметильных или бромметильных групп замещаются на четвертичные аммониевые, третичные сульфониевые или изотиурониевые группы. Обработку I, содержащего хлор- или бромметильные группы, проводят: а) нагреванием I с третичными аминами; б) р-цией I со щел. солью меркаптана общей ф-лы RSH (R — алкил, циклоалкил, аралкил, замещ. или незамещ. арил) и последующим превращением в третичные сульфониевые соли; в) р-цией I с тиомочевиной. Красители пригодны для крашения и печати хлопковых волокон (ХВ) и других текстильных материалов в яркие синие цвета с красноватым до зеленоватого оттенка, обладающие хорошими прочностями к свету и мокрым обработкам. Получаемые оттенки обычно краснее образующихся с применением соответствующих производных фталоцианинов. Смесь 6 ч. IV, 12 ч. тетраметилтиомочевины (XII) и 24 ч. воды размешивают 10 мин. при 95—100°, разбавляют ацетоном, размешивают, отфильтровывают и промывают краситель, пригодный для крашения ХВ и вискозных волокон в синий цвет. Аналогично получают следующие красители (указаны исходные в-ва и цвет окраски ХВ красителем): 25 ч. V, 50 ч. XII и 100 ч. воды, красновато-синий; 1 ч. IX, 2 ч. XII и 2 ч. воды, синий; 6 ч. VI, 12 ч. XII и 24 ч. воды, синий; 25 ч. VII, 50 ч. XII и 100 ч. воды, —; 6 ч. VIII, 12 ч. XII и 24 ч. воды, синий; 5 ч. IV, 10 ч. N,N′-диметилтиомочевины и 20 ч. воды, синий; 5 ч. X и 20 ч. пиридина, зеленый; 5 ч. XI, 10 ч. тиомочевины и 20 ч. воды, красновато-синий (кубовый краситель); 5 ч. три-(хлорметил)-диметилтрибензо-Ni-тетраазапорфина, 50 ч. β-этоксиэтилового спирта и 7,5 ч. CH_3SNa в 100 г CH_3OH (2 часа, 110—120°) с последующей обработкой диметилсульфатом, синий. В. Уфимцев

См. также: Определение микроколичеств красителей амперометрическим методом. Часть 1. Амперометрическое титрование микроколичеств метиленового голубого и метилового фиолетового с помощью кремневольфрамовой кислоты 64280. Хроматография смесей некоторых трифенилметановых красителей 64281

ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА. ВИТАМИНЫ. АНТИБИОТИКИ

Редактор *Н. А. Медзыховская*

65336. Влияние света на лекарственные средства. Бжозовский. (Wpływ światla na środki lecznicze. Brzozowski Tadeusz), Farmac. polska, 1957, 13, № 8, 223—224 (польск.)

65337. Пенициллиновый завод в Болгарии. Его настоящее и будущее. Панаётов (Нашият пеницилинов завод — настояще и перспективи. Панайотов Хр.), Фармация (Бълг.), 1956, 6, № 3, 3—7 (болг.)

65338. Послевоенное восстановление и развитие фармацевтической промышленности Кореи и задачи, стоящие перед ней. Ю сон Хи, Чосон ыхак, 1956, № 7, 2—7 (кор.)

65339. Полезные ископаемые КНР и фармацевтическая промышленность. Ю Гын Ман, Чосон ыхак, 1956, № 7, 15—18 (кор.)

65340. Опыт изготовления лекарственных препаратов в КНР. Цой Хён Мо, Чосон ыхак, 1956, № 7, 80—82 (кор.)

65341. Получение витамина «А». Йовчев (Добиване на витамин А. Йовчев Атанас Л.), Природа (София), 1955, 4, № 6, 62—64 (болг.)

65342. Получение антибиотиков и их очистка, Квахак ка кисуль, 1955, № 10, 22—32 (кор.)

65343. Лекарственные препараты. Обоймакова А. П., Малыхина С. А., Аптеч. дело, 1956, 5, № 5, 60—63

Описание физ.-хим. свойств, применения, установления тождества, колич. определения и технич. условий на антиастматич. микстуру, нейротраст (пантопак), смазмолитин (тразентин), салюзид, салюзид растворимый и тубазид. Названные препараты разрешены к медицинскому применению. Ю. Вендельштейн

65344. Получение лекарственных препаратов в твердом виде. Финхольт (Noen holdbarhetsproblemer i apotek. Finholt Per), Arch. pharmaci og chemi, 1956, 63, № 1, 1—12 (датск.)

65345. Об основах для изготовления свечей. Халабала, Малый (Novější poznatky o čípkových základech. Chalabala Milan, Malý Josef), Českosl. farmac., 1956, 5, № 1, 38—44 (чешск.)

Обзор. Библ. 101 назв.

65346. Лечебные сиропы. Хенцинский (Syropy lecznicze. Chęciński Andrzej), Techn. przem. spożywcz., 1956, 5, № 3, 106 (польск.)

65347. Направление и задачи контроля лекарственных препаратов в Чехословакии. Скарницль (Vývoj a úkoly kontroly léčiv v našem státě. Skarnitzl Eduard), Českosl. farmac., 1956, 5, № 1, 6—13 (чешск.)

65348. Количественное определение хлористоводородного гистидина. Хант Г. Я., Аптеч. дело, 1956, 5, № 5, 59

К р-ру 0,2 г хлоргидрата гистидина (I) в 5 мл воды прибавляют нейтрализованную 0,1 н. р-ром NaOH смесь 20 мл спирта (96°), 1 мл формалина и 0,5 мл

р-ра фенолфталеина, и титруют 0,1 н. NaOH до розового окрашивания; 1 *мл* 0,1 н. р-ра NaOH отвечает 0,010482 *г* одноводного I. Ю. Вендельштейн

65349. **Точный метод количественного определения пирамидона. Яворский Н. П., Романюк Ю. Ф.,** Аптеч. дело, 1956, 5, № 5, 27—30

В метод анализа пирамидона (I) Оливери-Мандала и Кальдераро введено дополнение: I окисляют $KMnO_4$ в диоксипирамидон, причем диметиламинная группа превращается в диметиламидную, которая легко отщепляется при действии щелочи. В колбу прибора для определения N помещают точную навеску препарата ($\sim$0,2 *г*), растворяют в 20 *мл* воды, прибавляют 20 *мл* 5%-ного р-ра $KMnO_4$, нагревают до кипения, прибавляют 20 *мл* 50%-ного р-ра NaOH и отгоняют в течение 10—15 мин. диметиламин с паром в избыток 0,1 н. HCl или H_2SO_4 и оттитровывают 0,1 н. NaOH в присутствии метилового красного; 1 *мл* 0,1 н. к-ты соответствует 0,02313 *г* I; результаты колеблются в пределах 99,69—100,82%. Конц-ия $KMnO_4 < 5\%$ и длительная отгонка диметиламина приводят к завышенным результатам. Ю. Вендельштейн

65350. **Объемные методы анализа органических веществ. II. Определение некоторых альдегидов и кетонов, применяемых в фармации. III. Окисление хлорамином Т. Берка, Зыка** (Nové odměrné methody v analyse organických látek. II. Stanovení některých farmaceuticky užívaných aldehydů a ketonů. III. Oxydace Chloraminem T. Berka Antonín, Zýka Jaroslav), Českosl. farmac., 1956, **5**, № 1, 30—32; № 6, 335—339 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Часть I см. РЖХим, 1956, 66387. А. В.

65351. **Изучение сложных эфиров изоникотиновой кислоты и количественный метод их определения. Колушева, Ниньо** (Проучвания на естерите на изоникотиновата киселина и количествени методи за определянето им. Колушева А., Ниньо Н.), Фармация (София), 1955, **5**, № 6, 12—17 (болг.)

65352. **Полярографические методы контроля лекарственных препаратов. Волке, Новотный** (Polarografické metody v kontrole léčiv. Volke J., Novotný B.), Českosl. farmac., 1956, **5**, № 4, 231—238 (чешск.)

Обзор. Библ. 103 назв.

65353. **Хроматографические методы контроля лекарственных препаратов. Юнг, Вацек** (Chromatografické metody v kontrole léčiv. Jung Z., Vacek J.), Českosl. farmac., 1956, **5**, № 7, 421—429 (чешск.)

Обзор. Библ. 240 назв. А. В.

65354. **Сравнение с помощью химического метода различных способов экстракции листьев наперстянки для биологической стандартизации. Енсен** (Comparison by a chemical method of different drug extraction procedures for biological standardisation of digitalis leaves. Jensen Kjell Briseid), Acta pharmacol. et toxicol., 1956, **12**, № 2, 136—141 (англ.)

Листья 2 видов наперстянки экстрагировали 4 способами (кол-во спирта в об.%): 1) Перколяцией 10 *г* порошка листьев наперстянки, смоченных 5 *мл* 70%-ного спирта, 48 час. 70%-ным спиртом до 200 *г* экстракта. 2) Мацерацией 48 час. при 20—25° 5 *г* листьев в 50 *мл* 70%-ного спирта. 3) Экстракцией 2 *г* листьев 50 *мл* абс. спирта 6 час. на водяной бане в аппарате Сокслета и 4) Мацерацией 24 часа 2 *г* листьев в 50 *мл* абс. спирта и последующим кипячением 30 мин. на водяной бане. Все экстракты исследованы хроматографически на бумаге и флуориметрически на содержание известных и неизвестных кардиальных глюкозидов и аглюконов листьев наперстянки. Принято, что способ (1) позволяет исчерпывающе экстрагировать глюкозиды и аглюконы и является эталоном. Результаты (приведены 2 таблицы) показали, что способ (2) дает одинаковые числа с (1), но проще, вследствие чего способу (2) следует отдать предпочтение. Способ (3) позволяет экстрагировать 47—51% общего кол-ва глюкозидов, а способ (4) 63—64%. Относительные кол-ва экстрагированных глюкозидов приблизительно одинаковы при всех указанных методах. Ю. Вендельштейн

65355. **Содержание дубителей и дубящее действие корневища *Polygonum bistorta Linné* в период произрастания и влияние температуры высушивания. Борковский, Каминский, Модерский** (Zawartość garbników i działanie garbujące kłączy *Polygonum bistorta Linnē* w okresie wegetacji oraz wpływ na nie temperatury suszenia. Borkowski Bogusław, Kamiński Alfred, Moderski F.), Acta polon. pharmac., 1956, **13**, № 6, 467—475 (польск.; рез. русск., англ.)

Методом Польской фармакопеи III изучено содержание дубителей, а биологич. способом Каминского — дубящее действие (ДД) корневища *Poligonum bistortum Linné* в течение годичного вегетационного периода. Пробы высушивали при 20 и 50°. Наибольшее содержание дубителей обнаружено весной, наименьшее — в период вызревания семян, несколько повышающееся осенью, причем высушивание при 50° несколько повышает содержание дубителей. ДД экстрактов не находится в прямой зависимости от содержания дубителей, но в период созревания эта зависимость сохраняется при условии высушивания при 20°. В период созревания семян ДД резко возрастает, но постоянно колеблется и снижается при высушивании при 50°. Рекомендуется собирать сырье весной в период, предшествующий цветению, и высушивать в нормальных условиях, не повышая т-ры.

Ю. Вендельштейн

65356 К. **Неорганическая фармацевтическая химия Роджерса. Изд. 6-е. Сойн, Вильсон** (Rogers' inorganic pharmaceutical chemistry. 6th ed. Soine Taito O., Wilson Charles O. Philadelphia, Lea and Febiger, 1957, 705 pp., ill., 9.50 doll.) (англ.)

65357 К. **Фармацевтическая химия. I. Неорганическая часть. 2-е изд. Младенович** (Farmaceutska hemija. I. Neorganski deo. 2 izd. Mladenović Miloš. Beograd, «Naučna knjiga», 1957, VII, 237 s.) (сербо-хорв.)

65358 К. **Ежегодник по вопросам химических продуктов и аптекарских товаров** (Annuaire des produits chimiques et de la droguerie, 1957. 73 éd. Paris, s. a., LXXVIII, 2093 p.) (франц.)

65359 К. **Антисептики, дезинфицирующие средства, фунгициды, химические и физические способы стерилизации. Изд. 2-е.** Ред. **Реддиш** (Antiseptics, disinfectants, fungicides and chemical and physical sterilization. 2nd ed. Ed. Reddish George F. Philadelphia, Lea and Febiger, 1957, 975 pp., ill., 15 doll.) (англ.)

65360 К. **Количественный анализ в фармацевтической химии. Изд. 5-е. Дженкинс, Кристиан, Хейгер** (Quantitative pharmaceutical chemistry. 5th ed. Jenkins Glenn L., Christian John E., Hager George P. New York — London, McGraw — Hill, 1957, XVIII, 552 pp., ill., 64 sh.) (англ.)

65361 Д. **Материалы к исследованию чистеца шерстистого и чистеца баланзы, произрастающих в Азербайджане. Алиев А. М.** Автореф. дисс. канд. фармацевт. н., Азерб. мед. ин-т, Баку, 1958

65362 Д. **Фотохимическое исследование сырья некоторых дубильных лекарственных растений Восточной Сибири и фармацевтические препараты из него.**

Глезин В. М. Автореф. дисс. докт. фармацевт. н., Моск. фармацевт. ин-т, М., 1958

65363 Д. **Рефрактометрический анализ двух- и трехкомпонентных лекарственных систем. Сало Д. П.** Автореф. дисс. канд. фармацевт. н., Тбилисск. мед. ин-т, Тбилиси, 1958

65364 Д. **Применение полярографического метода для исследования лекарственных препаратов и полупродуктов химико-фармацевтической промышленности. Безуглый В. Д.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Всес. н.-и. хим.-фармацевт. ин-т, М., 1957

65365 Д. **О взаимосвязях между фармацией и парфюмерией. Парессан** (Contribution à l'étude des rapports entre la pharmacie et la parfumerie. Paressant Charles. Thèse doct. Univ. Fac. pharm. Univ. Paris. Nantes, Impr. Valentin Chaigneau, 1957, 109 p.) (франц.)

65366 С. **Спирт. Спирт для бытовых и лечебных целей** (Spirytus. Spirytus do celów domowych i leczniczych). Польск. стандарт A-79526, 1957

65367 П. **Способ получения N-алкилциклических аммоний-*п*-аминосалицилатов. Огата, Китаро, Танно, Норико** (Кабусики кайся кагаку кэнкюсё). Японск. пат. 4298, 15.07.54

N-алкилциклические аммоний-*п*-аминосалицилаты общей ф-лы (I) (Y и Z — атомы C, O или S, необходимые для образования 1- или 2-ядерного цикла; R — алкил) получают обработкой соответствующих четвертичных аммониевых солей хинолинового, тиазолового или бензтиазолового ряда солями *п*-аминосалициловой к-ты. К смеси 57 *г* йодэтилата хинолина и 35 *г* Na-соли *п*-аминосалициловой к-ты (II) прибавляют 1 *мл* спирта и оставляют стоять при 20°, получают 35 *г* *п*-аминосалицилата N-этилхинолина, т. пл. 140—142° (разл.). Аналогично из 78,4 *г* йодистого 1,5,1′,5′-тетраметилтриметинтиазолцианина, 35 *г* II и 1 *мл* CH_3OH получают 40 *г* *п*-аминосалицилата 1,5,1′,5′-тетраметилтриметинтиазолцианина, т. пл. 246°, $\lambda_{макс}$ (в сп.) 560 *mμ*. 15 *г* 1,5-диметил-2-фениламинодиметинтиазол-1-йодида в 400 *мл* спирта и 10 *г* II в 600 *мл* спирта смешивают и оставляют стоять при 20°, получают 20 *г* продукта, кристаллизацией которого из 3,5 *л* воды выделяют 15 *г* *п*-аминосалицилата 1,5-диметил-2-фениламинодиметинтиазола, выход 94%, т. пл. 200—201° (разл.). 70 *г* йодистого 1,5-диметил-2-фенилацетаминоэтенилтиазол-1-йодида в 200 *мл* воды и 35 *г* II в 900 *мл* спирта смешивают и после стояния при 20° отфильтровывают 25 *г* *п*-аминосалицилата 1,5-диметил-2-фенилацетаминоэтенилтиазола, выход 57%, т. пл. 280°. Приведены данные о противотуберкулезной активности полученных в-в. С. Петрова

65368 П. **Терапевтически ценные производные аминосалициловой кислоты. Охват** (Therapeutically valuable aminosalicylic acid derivatives. Ochwat Paul) [Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Пат. США 2727904, 20.12.55

Патентуется Na-соль 2,3-хлор-(4[1]-карбокси-3[1]-оксифениламино)-1,4-нафтохинон-5-сульфокислоты.

Ю. Вендельштейн

65369 П. **Способ получения противогистаминных препаратов. Сунагава Куротоси, Окада Киёхару** [Санкё кабусики кайся]. Японск. пат. 2972, 29.05.54

1-фенил- (I) или 1-(*п*-хлорфенил)-1-(5-метилтиазолил-2)-3-диметиламинопропан (II) получают р-цией γ-диметиламино-α-фенил-(III) или γ-диметиламино-α-(*п*-хлорфенил)-тиобутирамида (IV), соответственно, с α-бромпропиональдегидом (V). Р-р 0,1 моля III и 0,1 моля V в 180 *мл* $C_6H_5NO_2$ кипятят несколько часов, отгоняют в вакууме $C_6H_5NO_2$, остаток разбавляют водой, подщелачивают, извлекают C_6H_6 и перегонкой экстракта выделяют I, т. кип. 148—150°/1 *мм*; малеат, т. пл. 109—110°. Аналогично из 0,1 моля IV и 0,1 моля V в 200 *мл* $C_6H_5NO_2$ получают II, т. кип. 152—153°/1 *мм*; малеат, т. пл. 128—129°. С. Петрова

65370 П. **Способ получения 2,4,6-трихлорфениловых эфиров. Сакаи Дзюнъо** [Какэн кагаку кабусики кайся]. Японск. пат. 5075, 23.07.55

2,4,6-трихлорфениловые эфиры получают нагреванием 2,4,6-трихлорфенола (I) с масляной (II), валериановой, капроновой или другими насыщ. алифатич. карбоновыми к-тами или с кротоновой, пропилиденуксусной, α,β-гексеновой или другим ненасыщ. (с одной двойной связью) алифатич. карбоновыми к-тами, а также их щел. солями, в присутствии $SOCl_2$ или $POCl_3$, реакционную массу выливают в воду и отделенную органич. жидкость перегоняют. 39,4 *г* I и 19,4 *г* II нагревают при перемешивании до 80° и постепенно приливают 16,8 *г* $POCl_3$, причем выделяется HCl-газ; постепенно поднимают т-ру и нагревают ~ 2 час. при 120°. Выливают в ледяную воду, выделившееся масло промывают водой, извлекают эфиром, сушат Na_2SO_4 и двойной перегонкой в вакууме выделяют 48 *г* 2,4,6-трихлорфенилового эфира II, выход 87%, т. кип. 150—154°/11 *мм*. Аналогично получают следующие ацилпроизводные I (указаны ацил, выход в %, и т. кип. в °С/*мм*): валерил, 90, 150—153/8; капроноил, 85, 154/4; кротонил, 55, 147—150/4; пропилиденацетил, 55, 134—137/9; α,β-гексеноил, 58, 169/9. Получаемые эфиры обладают активностью против микроорганизмов и пригодны в качестве фармацевтич. препаратов. В. Уфимцев

65371 П. **Способ получения изоникотиннитрила из пиридинкарбоновых кислот. Хирагата Тэруо, Кубота Харухиса, Акита, Масаси.** Японск. пат. 6722, 20.10.54

При нагревании пиридин-2,4-дикарбоновой (I) или пиридин-2,4,6-трикарбоновой (II) к-т с *п*-толуолсульфамидом (III) происходит отщепление карбоксильных групп, находящихся в положениях 2 и 6, и превращение карбоксильной группы, находящейся в положении 4, в нитрильную группу с образованием изоникотиннитрила (IV), NH_4-соли *п*-толуолсульфокислоты и CO_2. Смесь 1 моля I (полученной окислением лутидиновой фракции) и 2,5 молей III нагревают до начала р-ции при 230°, а затем ~1 часа при 290—320°, получают IV, выход 50%, т. пл. 78—79°. Аналогично из 1 моля II и 2,5 молей III (~1 час, 290—350°) получают IV, выход 50%. С. Петрова

65372 П. **Способ получения гидразинов, содержащих у одного атома азота никотиноильную или изоникотиноильную группу, а у другого атома азота остаток глюкозы или фруктозы, содержащий группу сульфоната натрия. Симомура Такэитиро, Мори Тэцу, Мунаката Кадзуо** [Ёдогава сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 2182, 23.04.54

Указанные производные гидразина получают нагреванием никотиноил-(I) или изоникотиноилгидразина (II), глюкозы (III) или фруктозы (IV) с водн. р-ром $NaHSO_3$. 13,7 *г* I (т. пл. 160—161°), 18,1 *г* IV и 31,1 *г* 35%-ного р-ра $NaHSO_3$ нагревают 2—3 часа при 100°, по охлаждении осаждают спиртом продукт, отфильтровывают и промывают спиртом и эфиром, получают 30 *г* Na-соли 2-(никотиноилгидразино)-фруктоза-2-сульфокислоты. Аналогично из 13,7 *г* II (т. пл. 169—170°), 18,1 *г* III и 31,1 *г* 35%-ного р-ра $NaHSO_3$ получают 37 *г* Na-соли 2-(изоникотиноилгидразино)-глюкоза-2-сульфокислоты (V); из 29,9 *г* 2-(изоникотиноилгидразино)-

глюкозы (т. пл. 172°, разл.) и 31,1 г 35%-ного р-ра $NaHSO_3$ получают 35 г V. С. Петрова

65373 П. **Способ получения дихлоргидрата этилового иминоэфира изоникотиновой кислоты. Сугимото Норио Сигэмацу** [Танабэ сейяку кабусики кайся]. Японск. пат. 6723, 20.10.54

Дихлоргидрат этилового иминоэфира изоникотиновой к-ты (I; к-та — II) получают пропусканием HCl-газа в р-р 4-цианпиридина (III) в спирте или органич. р-рителе, содержащем спирт. Р-р 10 г III в 90 мл смеси равных объемов абс. эфира и абс. спирта при 0° насыщают сухим HCl-газом и после 40-час. стояния отфильтровывают 19,3 г I, выход 90%, иглы. I при растворении в воде гидролизуется с образованием хлоргидрата этилового эфира II, т. пл. 245°. I при обработке H_2S образует этиловый иминотиоэфир II, который при последующей обработке $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ дает тиогидразид II. С. Петрова

65374 П. **Способ получения производных пиримидина. Такэда Такамаса** [Фудзи якухин когё кабусики кайся]. Японск. пат. 6137, 25.09.54

Формилпроизводные пиримидина общей ф-лы OC—N(R)—CO—N(R′)—C(NH_2)=C—NHCHO (R и R′ — Н или низший алкил) получают р-цией производного 4,5-диамино-2,6-диоксипиримидина (I) общей ф-лы OC—N(R)—CO—N(R′)—C(NH_2)=C—NH_2 с HCOOH, ее солями или функциональными производными в водн. среде. 14,2 г I и 12 г 40%-ной HCOOH в 100 мл воды кипятят ~1 час при перемешивании, охлаждают, отфильтровывают и промывают водой 15,3 г 4-амино-5-формиламино-2,6-диоксипиримидина (II), выход ~90%. 20,4 г сульфата I и 10 г HCOONa в 100 мл воды при перемешивании нагревают ~1 час при 100° и аналогично выделяют 15,8 г II, выход ~93%. Аналогично из 20,4 г сульфата I и 7 г формамида в 100 мл воды получают 15,5 г II, выход ~91%. К р-ру 10 г сульфата 1,3-диметил-4,5-диамино-2,6-диоксипиримидина в 50 мл воды прибавляют 5 г $HCOONH_4$, кипятят ~1 час и аналогично выделяют 8,2 г 1,3-диметил-4-амино-5-формиламино-2,6-диоксипиримидина (III), иглы. III при кипячении с р-ром NaOH образует теофиллин. К р-ру 10 г сульфата 3-метил-4,5-диамино-2,6-диоксипиримидина в 50 мл воды прибавляют 5 г $HCOONH_4$, кипятят ~1 час и по охлаждении аналогично выделяют ~8,1 г 3-метил-4-амино-5-формиламино-2,6-диоксипиримидина (IV). Циклизацией IV при нагревании с р-ром NaOH и последующим метилированием 1 молем диметилсульфата получают метилпроизводное теобромина. С. Петрова

65375 П. **Способ получения 2-аминопиримидина. Сугино Киитиро, Ото Кэйдзиро, Сирои Кодзо.** Японск. пат. 2189, 23.04.54

2-аминопиримидин (I) получают р-цией гуанидина (II) или его солей с бисульфитным соединением пропаргилового альдегида или β-галоидакролеина. К 100 ч. Na-бисульфитного соединения пропаргилового альдегида (III) в 200 ч. спирта прибавляют 80 ч. нитрата II, подкисляют HCl (к-той) и нагревают несколько часов при 80—100°, по окончании р-ции отгоняют в вакууме спирт, остаток сильно подщелачивают, извлекают эфиром и удалением эфира выделяют 52 ч. I, выход 86,5%, т. пл. 127—128°. К водн. р-ру, содержащему 50 ч. пропаргилового альдегида, полученного окислением пропаргилового спирта хромовой смесью, прибавляют 135 ч. $NaHSO_3$, непрореагировавший альдегид отгоняют в вакууме и к полученному водн. р-ру III прибавляют 50 ч. спирта и 115 ч. нитрата II, подкисляют HCl (к-той), аналогично нагревают при 80—100° и выделяют 75 ч. I, выход 85%. 158 ч. III и 100 ч. хлоргидрата II растворяют в 200 ч. воды, прибавляют 100 ч. конц. H_2SO_4 и нагревают при 60—70° до окончания р-ции, получают 80 ч. I, выход 84,3%. К 57,5 ч. Na-бисульфитного соединения β-хлоракролеина, полученного окислением $K_2Cr_2O_7$ β-хлораллилового спирта, прибавляют 50 ч. C_2H_5OH и 67,5 ч. нитрата II, подкисляют HCl (к-той) и аналогично получают 50,7 ч. I, выход 82%. С. Петрова

65376 П. **Способ получения производных аминопиримидина. Хака Такэёси** [Мицубиси касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 2188, 23.04.54

Р-цией адипонитрила (I) при нагревании с р-ром щел. металла в безводн. низшем алифатич. спирте при 90—200° получают 2-цианбутил-4,5-триметилен-6-аминопиримидин (II) и 2,2′-тетраметилен-*бис*-(4,5-триметилен-6-аминопиримидин) (III), затем III гидролизуют до 2-карбоксибутил-4,5-триметилен-6-аминопиримидина (IV). Смесь 10 ч. I, 2 ч. C_2H_5OH и 0,6 ч. NaOH нагревают 1 час до 120° и 4 часа при 120°, охлаждают и получают твердый продукт, содержащий 6,5 ч. II и 2,3 ч. III. Продукт при нагревании растворяют в 50 ч. спирта, прибавляют небольшое кол-во активированного угля, фильтруют и охлаждением фильтрата выделяют 5 ч. II, т. пл. 185°. Иначе полученную смесь II и III обрабатывают водой, сушат, нагревают остаток с конц. HCl, по охлаждении прибавляют избыток 30%-ного р-ра NaOH и отфильтровывают 2 ч. III, иглы, т. пл. 265° (из сп.). Охлаждением щел. фильтрата выделяют Na-соль IV, нейтр-цией которой конц. HCl выделяют 7 ч. свободной IV, иглы, т. пл. 204° (из сп.). К р-ру 1,2 ч. Na в 10 ч. C_2H_5OH прибавляют 10 ч. I, нагревают 3 часа при 140°, по охлаждении вносят в воду, осадок отфильтровывают и сушат, получают смесь 1,3 ч. II и 8,5 ч. III, которую гидролизуют HCl (к-той), упаривают досуха в вакууме, остаток растворяют в воде, подщелачивают и отфильтровывают 8 ч. III. Из фильтрата выделяют Na-соль IV, которую растворяют в небольшом кол-ве воды и нейтр-цией выделяют 1,4 ч. свободной IV. С. Петрова

65377 П. **Способ получения хлоргидрата эфира N-(2-метил-4-аминопиримидил-5-метил)-дитиокарбаминовой кислоты. Ямада Тосикадзу, Фудзита Коси, Ёнэда Наохито** [Танабэ сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 6136, 25.09.54

Хлоргидрат α-ацето-γ-ацетоксипропилового эфира N-(2-метил-4-аминопиримидил-5-метил)-дитиокарбаминовой к-ты (I) получают обработкой CS_2 2-метил-4-амино-5-аминометилпиримидина (II) и α-ацето-γ-хлорпропилацетата (III) или 2-метил-2-окси-3-ацетил-3-хлортетрагидрофурана (IV) в присутствии связывающих к-ту реагентов. К р-ру 2,3 г Na в 100 мл абс. CH_3OH прибавляют 10,5 г хлоргидрата II, кипятят 30 мин. на водяной бане и отфильтровывают NaCl, прибавляют 8,9 г III, приливают по каплям 3,8 г CS_2 и нагревают при ~40°, по окончании р-ции охлаждают, фильтруют и приливанием по каплям CH_3OH выделяют 13,7 г I, т. пл. 177—178° (из сп., разл.). К р-ру 1,15 г Na в 30 мл абс. CH_3OH прибавляют 5,2 г хлоргидрата II, кипятят 30 мин., по охлаждении отфильтровывают NaCl, прибавляют 2,2 г CS_2 и 4,9 г IV, кипятят ~1 час, оставляют 16 час. стоять, фильтруют и из фильтрата аналогично выделяют 6 г I. С. Петрова

65378 П. **Нитрозопроизводные замещенных птеридинов и способ их получения. Косулич** (Nitroso derivatives of substituted pteridines and method of preparing the same. Cosulich Donna B.) [American Cyanamid Co.]. Канадск. пат. 514774, 19.07.55

Патентуются нитрозопроизводные птеринового ряда общей ф-лы (I) (R — моноциклич. ароматич. радикал; R^1 — H или низший алкил; R^2 — OH, NH_2, NHR^4 или NR^4R^5; R^3 — NH_2, NHR^4, NR^4R^5; R^4 и R^5 — алкилы или

радикал, образующий часть насыщ. гетероциклич. кольца; Y — NO) и способ их получения, заключающийся во взаимодействии соединения ф-лы I, но где Y — H, с HNO_2 в водн. среде при т-ре —10 +10°. Этим способом получают I, где R — 4-$R^6NHCOC_6H_4$; R^1 — H; R^2 — OH; R^3 — NH_2; NHR^6 — остаток аминокислоты.

А. Травин

65379 П. Птероиновые кислоты с низшим алкильным радикалом в положении 9 и их производные. Рот (9-lower alkyl pteroic acids and derivatives thereof. Roth Barbara) [American Cyahamid Co.]. Канадск. пат. 514778, 19.07.55

Патентуются тетрагидросоединения, получаемые гидрированием производных птероиновой к-ты общей ф-лы (I) (см. структурную ф-лу в пред. реф.). Здесь Y — группа CHO; R^2 и R^3 — OH или NH_2; R^1 — низший алкил, напр. CH_3; R — *n*-C_6H_4COOH или *n*-C_6H_4COX (X — остаток аминокислоты) или R — моно- и дигалоидные производные этих радикалов. Этим способом получают, напр., тетрагидро-2'-хлор-9-метил-10-формилптероиновую к-ту (R^1 — CH_3; Y — CHO).

А. Травин

65380 П. Способ получения противоопухолевого препарата — саркомицина. Умэсава, Хамао, Такэути, Томио [Дзайдан ходзин нихон косэйбусситцу гакудзюцу кёгикай]. Японск. пат. 6497, 13.09.55

Водную среду, содержащую саркомицин (I), подкисляют до слабокислой или кислой р-ции и органич. р-рителем извлекают I с хорошим выходом.

С. Петрова

65381 П. Способ получения производных кумарина. Сумики Юкай, Исии Есио. Японск. пат. 6134, 25.09.54

Производные кумарина получают обработкой $SOCl_2$ ацетилсалициловой к-ты (I), ее хлор-, дихлор-, бром-, дибром-, *n*-амино- или *n*-ацетиламинопроизводных, после чего полученный хлорангидрид, содержащий ~ 0,5% $SOCl_2$, нагревают с щел. соединением ацетоуксусного эфира (II) в безводн. C_6H_6. 35 *г* I кипятят до полного растворения в 120 *г* $SOCl_2$, отгоняют в вакууме $SOCl_2$ и остаток в течение 1 часа сушат в эксикаторе при 5 *мм* рт. ст. 36 *г* хлорангидрида, полученного в форме сиропа, растворяют в 200 *мл* безводн. C_6H_6 и по каплям приливают к р-ру 12,5 *г* Na и 72 *г* II в 200 *мл* безводн. C_6H_6, кипятят 6 час., фильтруют, осадок растворяют в воде и подкислением HCl (к-той) выделяют 17 *г* 3-ацетил-4-оксикумарина (III), выход 42%. Аналогично из 26 *г* 3-бром-I, 70 *г* $SOCl_2$, 5 *г* Na и 30 *г* II получают ~ 12 *г* 8-бром-III, выход 42%, палочки, т. пл. 156°; из 13 *г* 2-ацетокси-4-ацетиламинобензойной к-ты (IV), 50 *г* $SOCl_2$, 3 *г* Na и 20 *г* II получают 10 *г* 7-ацетиламино-III, выход 37%, желтые палочки, т. пл. 214—216°. 15 *г* *n*-аминосалициловой к-ты, 15 *г* $(CH_3CO)_2O$ и 5 *г* $ZnCl_2$ кипятят 3 часа, по охлаждении осадок отфильтровывают и кристаллизацией из лед. CH_3COOH получают 13 *г* IV; 7-ацетиламино-8-бром-III, желтые иглы, т. пл. 225—226°. 8-хлор-III, иглы, т. пл. 140—149°, хлоргидрат 7-амино-III, желтые иглы, т. пл. 187°. 3-ацетил-5-окси-7-амино-8-бромкумарин, т. пл. 183°.

С. Петрова

65382. Способ получения четвертичных эфиров ксантен-9-карбоновой кислоты (Procédé de fabrication d'esters quaternaires basiques de l'acide Xantène-9-carboxylique) [A/S apothekernes Laboratorium for Specialpraeparater]. Франц. пат. 1108716, 17.01.56

Патентуется получение имеющих терапевтич. применение соединений общей ф-лы (I) конденсацией одно- или двувалентных солей ксантен-9-карбоновой к-ты (II) с соединениями общей ф-лы $[R^3ClH_2CH_2N(R)(R^1)(R^2)]^+X^-$ (III), где R,R^1,R^2 [$(CH_2)n$ — CH_3] — алкилы, содержащие до 4 атомов C; R^3 — эфирный остаток; X — анион; R^3 и X могут быть, напр., галоидом, органич. сульфатом или остатком сульфоната. Напр., бромметилат β-диэтиламино-этилового эфира ксантен-9-карбоновой к-ты (IV) получают конденсацией Na-соли II с бромистым метилдиэтил-(β-хлорэтил)-аммонием (V). Примеры. а) Смесь 5 ч. Na-соли II и 4,6 ч. V нагревают 35 мин. в бане с кипящим ксилолом, по охлаждении размешивают с 1,5 объемн. ч. *н*-бутанола (VI), фильтруют от NaCl, выделяют IV и перекристаллизовывают из VI. б) Смесь 10 *г* Na-соли II, 11 *г* V и 100 *мл* изопропанола (VII) кипятят при размешивании 94 часа, фильтруют горячим от NaCl, выделяют 9,86 *г* IV (промытого VII), т. пл. 169—170°, выход 58,5%. Маточник выпаривают досуха в вакууме, остаток омыляют нагреванием 30 мин. на водяной бане с избытком 2 н. NaOH, обрабатывают активированным углем и выделяют 2 н. HCl 1,96 *г* (21,6%) свободной к-ты. V получают р-цией диэтил-(β-хлорэтил)-амина с CH_3Br в толуоле (т-ра плавления V 230—232° с разл.) или 95 *г* диэтиламиноэтанола и 100 *г* CH_3Br в 240 *мл* толуола оставляют на 1 день при —12°, затем 5 дней при ~ 5°, размешивают с 115,5 *г* $SOCl_2$ и 24 *г* NaBr при 20°, нагревают 5 час. при 70°, прибавляют 50 *мл* спирта, р-ритель отгоняют в вакууме, остаток кристаллизуют из VII, выход 70%.

Н. Эвергетова

65383 П. Контрастное вещество для рентгеноскопии (X — Ray agent) [Schering Corp.]. Австрал. пат. 163580, 7.07.55

Патентуются замещенные в положении 2 алкилом, содержащим 1—5 атомов C, 3-(3'-окси-2',4'-дийодфенил)-пропионовые к-ты и их нетоксичные соли щел. и щел.-зем. металлов и аминов, а также и способ получения указанных соединений.

Ю. Вендельштейн

65384 П. Препарат витамина A (Vitamin a composition) [F. Hoffmann La Roche & Co. Ltd A.-G.]. Австрал. пат. 200734, 23.02.56

Патентуется устойчивый активный препарат витамина A, содержащий смесь эфира витамина A и жирной к-ты и N,N-дифенил-*n*-фенилендиамина. Патентуется также способ получения указанного препарата.

Ю. Вендельштейн

65385 П. Препараты витаминов (Vitamin preparations) [Vitamins, Ltd]. Англ. пат. 739157, 26.10.55

Патентуемые препараты витаминов A и D, устойчивые к окислению в течение длительного периода времени, получают поглощением концентрата жира рыбьей печени или другого масла, содержащего один или оба названные витамина, основанием, состоящим целиком из тонкоизмельченного, съедобного семени (содержащего ≤ 5% жира) растений семейства *leguminosae*, напр. гороха, белых или зеленых бобов или чечевицы.

Ю. Вендельштейн

65386 П. Способ получения монокислотных солей витамина B_1 из его двукислотных солей. Мима Норио, Такахаси Хидэо [Ясю кагаку кабусики кайся]. Японск. пат. 5528, 2. 09.54

Монокислотные соли витамина B_1 (I) получают р-цией 1 моля двукислотной соли I с ≥ 1 молем аминосоединения. 2 ч. соли I + $2HNO_3$ растворяют в 15 ч. воды, прибавляют 0,43 ч. 60%-ного $NH_2NH_2 \cdot H_2O$,

оставляют стоять и кристаллизацией осадка из воды выделяют 1,5 ч. соли I + HNO_3, т. пл. 194° (разл.). Аналогично из 2 ч. соли I + $2HNO_3$ в 15 ч. воды и 0,57 ч. анилина получают 1,42 ч. соли I + HNO_3; из 2 ч. соли I + 2HCl в 2 ч. воды и 0,5 ч. $(C_2H_5)_2NH$ — 1,5 ч. соли I + HCl; из 2 ч. соли I + 2HBr в 4 ч. воды и 0,5 ч. пиридина — 1,4 ч. соли I + HBr. К р-ру 2 ч. соли I + 2HCl в 10 ч. воды прибавляют 0,95 ч. пиридина и 3,8 ч. 10%-ной HNO_3 и выделяют 1,4 ч. соли I + HNO_3. Р-р 20 ч. N-(2′-метил-4′-аминопиримидил-5′-метил)-4-метил-5-(β-оксиэтил)-тиотиазолона-2 (II), 200 ч. воды, 44 ч. 10%-ной HNO_3 и 5,7 ч. 60%-ного $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ окисляют 23 ч. 30%-ной H_2O_2, по окончании р-ции обрабатывают активированным углем и после стояния выделяют и выкристаллизовывают из воды 15 ч. соли I + HNO_3. Р-р 20 ч. **II**, 200 ч. воды и 44 ч. 10%-ной HNO_3 окисляют 23 ч. 30%-ной H_2O_2, по окончании р-ции обрабатывают активированным углем, упаривают при 20° до ~ 50 ч., прибавляют анилин до pH 6—6,2 и аналогично выделяют 15 ч. соли I + HNO_3.

С. Петрова

65387 П. **Способ выделения витамина B_2 из культуральной среды, содержащей мицеллий *Penicillium*. Фудзивара Нобуо, Ямамото Ёсио, Итикава Хирохико** [Такэда якухин когё кабусики кайся]. Японск. пат. 4645, 26.07.54

Р-р витамина B_2 (I) получают кипячением культуральной среды, содержащей микроорганизмы, образующие I, и мицеллий *Penicillium*, в сильнокислой среде и отделением нерастворимой части. К 1500 *мл* культуральной среды *Eremothecium ashbyii*, содержащей мицеллий *Penicillium* (конц-ия 1308 γ/*мл* I, всего 1962 *мг* I), прибавляют H_2SO_4 до 5%-ного содержания, кипятят ~ 90 мин., охлаждают, прибавляют р-р $Ba(OH)_2$ до слабокислой р-ции, отфильтровывают $BaSO_4$ и осадок микроорганизмов и получают фильтрат, содержащий 1842 *мг* I; выход 93%. Аналогично при применении суспензии $Ca(OH)_2$ получают фильтрат, содержащий 1858 *мг* I; выход 94,7%. Аналогично получают р-ры I (указаны кол-во в *л* и конц-ия исходной среды в γ/*мг* I, общее содержание I в *мг*, конц-ия к-ты в р-ре в %, нейтрализующий реагент и выход I в %): 1,5, 1740, 2610, 5 H_3PO_4, $Ca(OH)_2$, 91,9; 0,3, 1188, 356,4, 5 HCOOH, NaOH, 87,4; 1,5, 1148, 1752, 3 H_2SO_4, сода, 91.

С. Петрова

65388 П. **Способ получения рибофлавина. Дои Синдзи, Цубоути Кадзуо** [Годо сюсей кабусики кайся]. Японск. пат. 8147, 10.11.55

Рибофлавин (I) получают в среде, содержащей глюкозу, пептон, соевые жмыхи или маисовый солод и небольшие кол-ва минер. солей и стерилизованной в течение 5—15 мин. при давлении пара 1,4—2,1 *ати*, после чего к ней добавляют 0,001—0,003% 5-нитро-2-фурфуролсемикарбазона (II) и культивируют *Eremothecium ashybii*. 130 *л* среды, содержащей 1,5% глюкозы, 0,5% пептона, 0,5% соевых жмыхов, 0,1% KH_2PO_4, 0,05% $MgSO_4$ и 0,001% $ZnSO_4$, подщелачивают NaOH до pH 6,6, стерилизуют в течение 10 мин. паром при давл. 2,1 *ати*, охлаждают, прибавляют 2,6 *г* II, вносят 450 *мл* культуры *E. ashybii*, содержащей 130 γ/*мл* I и культивированной в течение 4,5 дней. Культивирование проводят при пропускании воздуха в течение 8 дней при 28—30°, причем получают р-р, содержащий 1350 γ/*мл* I. К дрожжевому экстракту прибавляют 2% глюкозы, 1% маисивого солода и 1% $CaCl_2$, стерилизуют 10 мин. при давл. 1,4 *ати*, охлаждают, прибавляют 0,002% II, вносят культуру *E. ashybii*, содержащую 670 γ/*мл*, и дальнейшим культивированием ее получают аналогичные результаты.

С. П.

65389 П. **Способ получения 7-дегидрохолестерина (провитамина D_3). Арима Ко** [Санкйо кабусики кайся]. Японск. пат. 8937, 7.12.55

7-дегидрохолестерин (I) получают обработкой 7-йодхолестерилового сложного эфира в смеси полярного р-рителя с водн. или безводн. спиртом, последующим дегидрированием при нагревании полученного сложного эфира 7-оксихолестерина и щел. гидролизом. 10 *г* 7-йодхолестерилбензоата (II) растворяют в смеси 50 *мл* $CHCl_3$ и 50 *мл* CH_3OH, оставляют стоять на холоду 24 часа в темноте, затем 3 часа на прямом солнечном свете, прибавляют 50 *мл* CH_3OH, отфильтровывают и сушат выделившиеся кристаллы и кристаллизацией их из эфира выделяют 6 *г* 7-оксихолестерилбензоата (III), иглы, т. пл. 135—136°. 2 *г* III нагревают в вакууме 15 *мм* рт. ст. выше т-ры плавления, а затем 2 часа при 125—130°, охлаждают и кристаллизацией из смеси $CHCl_3$ с ацетоном выделяют 1 *г* 7-дегидрохолестерилбензоата (IV), т. пл. 139—141°. Р-р IV в C_6H_6 в течение 3 час. приливают к кипящему р-ру 1,5 *г* KOH в 50 *мл* C_2H_5OH, упаривают, отфильтровывают и кристаллизацией из смеси эфира и CH_3OH выделяют 0,8 *г* I, т. пл. 142—143°. При аналогичной обработке II, но с применением $CHCl_3$, обезвоженного P_2O_5, и CH_3OH, абсолютированного Na при кипении, получают 7-оксихолестерилбензоат (IIIa), иглы, т. пл. 155—156°. 2 *г* IIIa нагревают в вакууме 15 *мм* рт. ст. выше т-ры плавления, а затем при 145—150° охлаждают и кристаллизацией из смеси $CHCl_3$ с ацетоном выделяют IV.

С. Петрова

65390 П. **Способ получения концентратов каротина. Витте** (Method of obtaining concentrates of carotene. **Witte Marinus Cornelis de**). Пат. США 2717210, 6.09.55

В процессе получения концентратов каротина из пищевых масел растворением последних в р-рителе — углеводороде и кристаллизацией р-ра при охлаждении патентуется экстрагирование практически всего каротина смешиванием масла и р-рителя — углеводорода, обладающего летучестью, позволяющей отгонку его при т-ре не выше 70°; быстрым охлаждением смеси масла и р-рителя со скоростью 5°/мин. до т-ры ~ 10° и дальнейшим медленным охлаждением со скоростью 0,5—1,5°/мин. до т-ры —25°, фильтрованием от твердых в-в и удалением р-рителя из фильтрата.

Ю. Вендельштейн

65391 П. **Препараты стероидного гормона** (Steroid hormone preparations) [Schering A.-G.]. Австрал. пат. 162492, 5.05.55

Патентуются высококонцентрированные препараты стероидного гормона, пригодные для инъекций, состоящие из р-ра в соответствующем р-рителе эфира стероидного гормона и алифатич. карбоновой к-ты, содержащей 4—14 атомов С. Патентуется также способ получения указанных препаратов.

Ю. Вендельштейн

65392 П. **Способ получения стильбэстрола. Урусибара Есиюки, Такахаси Такэми.** Японск. пат. 3819, 6.06.55

Стильбэстрол (I) получают следующим рядом р-ций: α-этилдезоксианизоин (II) обрабатывают C_2H_5MgX (X — галоид), р-ритель отгоняют, остаток нагревают при ~ 100° и отщеплением HOMgX получают диметиловый эфир I, образующий при дальнейшем нагревании при ~ 170° MgX-соединение I, обработкой которого разб. к-той получают I. Из 1,2 *г* Mg, 7,5 *г* C_2H_5J и 25 *г* эфира получают реактив Гриньяра, к нему приливают р-р 2 *г* II в 7 *г* эфира и кипятят 2 часа, эфир отгоняют, а остаток нагревают ~ 2 часа на водяной бане, затем при 115—120° до прекращения выделения газа (C_3H_8) и 2 часа при 170°. По окончании охлаждают до 0° и полученное Mg-органич. соединение I разлагают разб. H_2SO_4, извлекают эфиром, экстракт обрабатывают 10%-ным водн. р-ром NaOH, водн. экстракт вновь подкисляют разб. H_2SO_4 и извле-

кают эфиром, экстракт упаривают и кристаллизацией из C_6H_6 выделяют 0,72 *г* I, иглы, т. пл. 170°.
С. Петрова

65393 П. Способ получения кортикотропного вещества (Process for the preparation of corticotropic substance.) [Soc. de L'Institut de Serotherapie Hemopoietique]. Англ. пат. 732205, 6.07.55

Для получения кортикотропного в-ва сыворотку жеребых кобыл для осаждения альбуминов и глобулинов обрабатывают, напр. при pH 5, органич., смешивающейся с водой жидкостью, напр. спиртом или кетоном, к маточной жидкости вновь добавляют смешивающуюся с водой органич. жидкость для осаждения кортикотропных в-в, состоящих по меньшей мере из 3-х компонентов в смеси с гонадотропными гормонами, осадок для удаления гонадотропных гормонов и других примесей тщательно промывают 50%-ным водн. спиртом. Для того и другого осаждения можно применять одну и ту же жидкость, причем отношение органич. жидкости к сыворотке выше, чем к маточной жидкости. Неочищ. осадок, освобожденный от гонадотропных гормонов, обрабатывают водой или щел. р-ром при pH 10 и осаждают органич жидкостью, напр. спиртом; по желанию эту операцию повторяют; 3 компонента кортикотропного в-ва можно разделить: в-ва С отделяют диализом, а факторы А и В — фракционированным осаждением. Ю. В.

65394 П. Способ получения кристаллических, содержащих S и N, не имеющих запаха активных веществ из спиртовых экстрактов лука вида Allium (Verfahren zur Herstellung eines kristallisierten, schwefel- und stickstoffhaltigen, geruchlosen Wirkstoffes aus alkoholischen Extrakten der Zwiebeln von Alliumarten) [Sandoz A.-G.]. Австр. пат. 181363, 10.03.55

Патентуется измельчение луковиц в замороженном состоянии и экстрагирование спиртом, содержащим 1—3 атома С, взятом в кол-ве, рассчитанном на получение 80%-ного спирт. экстракта. Спирт отгоняют, остаток экстрагируют жидкими кислыми органич. соединениями, ограниченно смешивающимися с водой, напр. с фенолом или *о*-крезолом. Органич. фазу отделяют, в-ва кислого характера удаляют прибавлением органич. р-рителя, а активное в-во выделяют из остатка кристаллизацией. Ю. Вендельштейн

65395 П. Способ получения антибиотика — алломицина. Накадзава Коити, Фудзии Сигехиро, Иноуэ Мититака, Хитоми Хироси, Мияке Акира [Такеда якухин когйо кабусики кайся]. Японск. пат. 8149, 10.11.55

Алломицин (I) получают культивированием в природной или искусств. питательной среде *Streptomyces sindoneusis* и выделением из нее I. Питательную среду, содержащую 0,5% мясного экстракта, 0,5% пептона, 1% глюкозы, 0,5% NaCl и 0,3% $CaCO_3$ (или 1,5% пептона, 1,5% мясного экстракта, 3% глюкозы, 0,5 NaCl и 0,3 $CaCO_3$), стерилизуют в течение 25 мин. при 130°, охлаждают до 26°, вносят *S. sindonensis* и культивируют в течение 72 час. при пропускании стерильного воздуха и перемешивании. По окончании среду, содержащую 500 *ед/мл* I, фильтруют, фильтрат устанавливают на pH 8,5 и извлекают изоамиловым спиртом, экстракт извлекают фосфатным буферным р-ром с pH 4,9, р-р доводят до pH 8,5 и вновь извлекают изоамиловым спиртом, экстракт подкисляют HCl (к-той), извлекают водой и осаждают прибавлением ацетона, осадок сушат, растворяют в воде и при pH 7,5—8,5 выделяют и кристаллизуют из разб. спирта хлоргидрат I, палочки, т. пл. 218°. Аналогично культивируют в течение 90 час. *S. sindonensis* в среде, содержащей 1% соевой муки, 1% глюкозы, 0,5% пептона, 0,5% NaCl и 0,3% $CaCO_3$; среду, содержащую 350 *ед/мг* I, доводят до pH 4, фильтруют и фильтрат при pH 3—8 обрабатывают катионообменной смолой, смолу вымывают 0,1 н. HCl, элюат нейтрализуют до pH 7—8, упаривают в вакууме, подкисляют HCl (к-той), осаждают ацетоном, осадок сушат, растворяют в воде и при pH 7,5—8,5 выделяют и кристаллизуют из воды хлоргидрат I, мелкие иглы. Основание I, т. пл. 237—239° (разл.), $[\alpha]^{17}D$ +111,8 ± 0,5° (*c* 0,98, 0,1 н. HCl), $\lambda_{макс}$ (в воде) 302 *мμ*, (в 0,1 н. NaOH) 322 *мμ*, (в 0,1 н. HCl) 316 *мμ*. Приведены данные о р-циях, растворимости, токсичности и бактерицидных свойствах I в отношении кислотостойких и грамотрицательных бактерий. С. Петрова

65396 П. Экстракция актиномицина А. Тишлер (Extraction of actinomycin A. Tishler Max) [Merck & Co., Inc.]. Канад. пат. 519004, 29.11.55

Патентуется способ выделения актиномицина А (I) растворением в C_6H_6 нерастворимого в петр. эфире темноокрашенного остатка неочищ. I, пропусканием бензольного р-ра I через колонку с абсорбентом (II), предпочтительно с Al_2O_3, промыванием II последовательно C_6H_6 и смесью C_6H_6 и ацетона (III) с преобладанием III до окрашивания в темный цвет конца колонки, элюированием пигмента из колонки пропусканием смеси C_6H_6 и III с преобладанием C_6H_6 и выделением из элюата I в виде кристаллов, окрашенных в кирпично-красный цвет. Патентуется также выделяемый кристаллич. I. Ю. Вендельштейн

65397 П Антибиотик — картрезин из *Streptomyces chartreusis*. **Калхун, Лич** (Antibiotic (or chartreusin) from *streptomyces chartreusis*. Calhoun Kenneth M., Leach Byron E.) [Upjohn Co.] Канадск. пат. 519058, 29.11.55

Патентуется антибиотик картрезин (I), препятствующий росту грамположительных бактерий, и его нетоксичные соли; I является слабой к-той, мало растворимой в воде, Na-соль растворима в воде в кол-ве свыше 20 *мг/мл*, гидрат I, $[\alpha]^{26}D$ −87,4° (0,867% в хлф.), т. пл. ~ 180°, элементарный состав С 54,53%, Н 5,5%, С-метил 6,22%, потери при высушивании при 56° 8,91%, безводн. I: С 59,89%, Н 5,19%, мол. в. 357. Характеристич. полосы поглощения в ИК-свете суспензии гидрата I в жидком петролатуме (в $см^{-1}$) 3540—3435, 1738—1720, 1700, 1635, 1612, 1588, 1500 и 1376. Патентуется также способ получения I выращиванием *Streptomyces chartreusis* в водн. питательной среде, содержащей углеводы и азотистые в-ва глубинным способом в аэробных условиях, при размешивании, до появления существенной активности антибиотика в р-ре и выделением I экстрагированием культуральной жидкости и очисткой экстрагированного I. Ю. Вендельштейн

65398 П. Способ получения сульфата дигидрострептомицина в кристаллической форме. Ябута Тэйдзиро, Икэда Хироси [Кабусики кайся кагаку кэнкюсё]. Японск. пат. 4720, 9.07.55

Сульфат дигидрострептомицина (I) в кристаллич. состоянии получают каталитич. восстановлением комплексной соли (II) стрептомицинтрипентахлорфената и стрептомицинсесквисульфата в органич. р-рителе подкислением разб. H_2SO_4 (до pH 4,5—5,5), после чего отделением водн. слоя и прибавлением (при 30—40°) смешивающегося с водой органич. р-рителя выделяют кристаллич. I. 150 *г* II (активность 460 *ед/мг*) растворяют в 200 *мл* насыщ. водой бутилового спирта в течение ~3 час. при 35° восстанавливают в присутствии 0,2 *г* $PtO_2 \cdot 2H_2O$ до прекращения поглощения H_2, катализатор отфильтровывают и при перемешивании прибавляют разб. (1 : 3) H_2SO_4 до pH ~5. К водн. слою при ~35° при перемешивании по каплям приливают смесь (3 : 1) CH_3OH и бутилового спирта до слабого

помутнения, вносят затравку 50 *мг* кристаллич. **I**, размешивают ~ 20 мин., прибавляют указанную смесь спиртов до окончания выделения I, размешивают ~ 3 часа, охлаждают, отфильтровывают, промывают 60%-ным CH_3OH и сушат в вакууме **I**, выход 97%, активность 790 *ед/мг.* 150 *г* **II** (активность 460 *ед/мг*) растворяют в 230 *мл* насыщ. водой бутилацетата, восстанавливают H_2 в течение ~ 2,5 час. при 35° в присутствии 0,3 *г* $PtO_2 \cdot 2H_2O$, удаляют катализатор, фильтрат подкисляют разб. (1 : 3) H_2SO_4 до pH 5, к водн. слою при ~ 35° при размешивании приливают смесь (4 : 1) CH_3OH и бутилового спирта до слабого помутнения, прибавляют 50 *мг* кристаллич. **I**, размешивают ~ 30 мин, прибавляют указанную спирт. смесь до окончания выделения I, размешивают ~ 3 часа и аналогично выделяют **I**, выход 97%.

С. Петрова

65399 П. **Способ получения солей пенициллина со сложными эфирами аланина. Кавамура Ёсио, Ито Нобухира** [Нихон каяку кабусики кайся]. Японск. пат. 6149, 25.09.54

Соли пенициллина (I) со сложными эфирами аланина получают р-цией I и аланина или их солей при 0°—20° в среде инертного р-рителя. К р-ру 3,34 *г* I в 30 *мл* эфира при 0° прибавляют р-р 1,2 *г* этилового эфира II (IIа; II — *dl*-α-аланин) в 5 *мл* эфира, после стояния отфильтровывают кристаллы, промывают небольшим кол-вом эфира и сушат в вакууме 3,25 *г* соли I + IIа, выход 71,8%, т. пл. 90—92° (разл.), активность 1300 *ед/мг.* Аналогичные соли получают из 3,34 *г* I в 30 *мл* р-рителя и сложных эфиров аланина в 5 *мл* того же р-рителя (указаны кол-ва эфира аланина, р-ритель, выход соли в %, ее т-ра плавления в °C с разложением и активность в *ед/мг*): 1,3 *г н*-пропилового эфира II, бутилацетат (**III**), 90, 94, 1295; 1,5 *г н*-бутилового эфира II, III, 90, 83, 1170; 1,6 *г* изоамилового эфира II, III, 95,5, 99—100, 1275; 1,8 *г* бензилового эфира II (IIб), III, 74, 94, 1200; 1,7 циклогексилового эфира II (IIв), III, 89, 114, 1210; 1,2 *г* этилового эфира β-аланина, эфир, 71,8, 73—74, 1300. К 20 *мл* водн. р-ра 3,56 *г* Na-соли I при перемешивании при 0° приливают 10 *мл* водн. р-ра 2,15 *г* хлоргидрата **IIб**, после стояния отфильтровывают кристаллы, промывают небольшим кол-вом холодной воды и сушат в вакууме 3,9 *г* соли **I + IIб**, выход 75%, т. пл. 94° (разл.), активность 1200 *ед/мг.* Аналогично из 2,1 *г* хлоргидрата **IIв** получают 4,7 соли **I + IIв**, выход 93%, т. пл. 111—114° (разл.), активность 1200 *ед/мг.*

С. Петрова

65400 П. **Выделение стрептомицина с применением ионообменных смол. Железняк, Кутош** (Streptomycin recovery using ion exchange resins. Zeleznak Stephen G., Kutosh Stephen) [Merck & Co., Inc.]. Канадск. пат. 519005, 29.11.55

Патентуется способ выделения стрептомицина (**I**) из его водн. р-ров пропусканием последних (восходящий ток) через слой ионообменной смолы (в катионной форме) с размером частиц ~ ±0,5 диаметра (−20 +40 меш) и плотностью 9,08 *кг*/28,3 *л* со скоростью от 4,16 до 23,6 *л/час*/6,45 *см*², напр., 16,1 *л/час*/6,45 *см*², причем образуется суспензия частиц смолы в р-ре I, до появления I в вытекающей жидкости, которую продолжают пропускать через смолу до насыщения последней I, который элюируют нисходящим током ~ 1 н. HCl. Смолу регенерируют пропусканием (восходящий ток) через нее 10%-ного р-ра NaOH со скоростью ~ 11,34 *л/час*/6,45 *см*² до pH вытекающей жидкости 11 и последующей промывкой восходящим током воды до pH вытекающей жидкости 9,5.

Ю. Вендельштейн

65401 П. **Соли дихлорацетокси-*п*-нитрофениламинопропанола и способ их получения** (Dichloracetoxy p-nitrophenyl-aminopropanol salts and process for the manufacture thereof) [Parke, Davis & Co.]. Англ. пат. 723636, 9.02.55

Соли минер. к-т и D-*трео*-1-(4′-нитрофенил)-1-окси-2-амино-3-дихлорацетоксипропана (I), в частности галоидоводородные соли I, получают обработкой D-*трео*-[2-дихлорметилоксазолинил-(4)]-4′-нитрофенил)- карбинола минер. к-той в присутствии органич. р-рителя, содержащего небольшое кол-во воды; исходные производные оксазолинила можно получать по англ. пат. 698542 (РЖХим, 1956, 4902). Пример. Соединение оксазолинила растворяют в эфире, прибавляют воду и спирт. р-р HCl и оставляют стоять при 0°, после чего эфир отгоняют, остаток растворяют в ацетоне и осаждают хлоргидрат I прибавлением воды. Свободный хлорамфеникол получают обработкой его солей основаниями.

Ю. Вендельштейн

65402 П. **Препараты, содержащие окситетрациклин** (Therapeutic compositions containing oxytetracycline) [Pfizer & Co., Inc., C.]. Англ. пат. 732751, 29.06.55

Патентуются препараты антибиотика окситетрациклина (I) в любой его терапевтич. форме, особенно Na-I, K-I или хлоргидрата I, и антибиотика полимиксина в любой его форме, особенно полимиксина B в виде полипептида или соли, напр., сульфата. Патентуются терапевтич. формы: а) желатиновые капсули, содержащие сухие порошки, б) порошки с β-лактозой в качестве разбавителя, в) глазные мази на основе нефтяных погонов, г) р-ры для лечения носа и уха, содержащие водн. пропиленгликоль в качестве р-рителя и д) глазные примочки, в которых антибиотики растворены в воде, содержащей борат Na и NaCl.

Ю. Вендельштейн

65403 П. **Антибиотики в силоксановой оболочке** (Coated antibiotics) [Pfizer & Co., Inc., C.]. Англ. пат. 728759, 27.04.55

Для облегчения перорального применения путем маскировки вкуса и местного применения путем обволакивания гидрофобным в-вом патентуется покрытие антибиотиков силиконом общей ф-лы $R[Si(R)(R)O]_nSi(R)_3$, где R — алкил или арил или их смеси или комбинации, а *n* — целое число, путем смешивания частиц антибиотика с р-ром силикона в органич. р-рителе, предпочтительно в $CHCl_3$, с содержанием 1—20%, предпочтительно 5—15% силикона, считая на антибиотик. Смеси антибиотиков покрывают вместе или отдельно. В качестве примеров приведены окситетрациклин, как таковой или в форме соли, напр. хлоргидрата, сульфата или соли с металлом, пенициллин, стрептомицин, полимиксин и бацитрацин. Примеры препаратов: а) гранулы окситетрациклина, содержащие какао, кумарин, этилванилин и сахар в силиконовой оболочке, пригодные для подмешивания к пищевым продуктам, напр. молоку или хлебным зернам, б) таблетки K-пенициллина в оболочке, в) жевательная резинка, содержащая окситетрациклин в оболочке и г) таблетки из окситетрациклина в оболочке, содержащего сахар, кукурузный сироп, лимонную к-ту, апельсиновую отдушку и краситель.

Ю. Вендельштейн

65404 П. **Способ выделения окситоцина и вазопрессина из задней доли гипофиза. Сакота Наоити, Цукуда Кидзэн, Сасаи Удзихико, Сугахара Куникадзу** [Кабусики кайся дайнихон дзоки конкюсё]. Японск. пат. 6499, 13.09.55

50 *г* растертого порошка задней доли гипофиза нагревают 30 мин. при 95° в 5 *л* разб. CH_3COOH, по охлаждении фильтруют и абсорбируют на колонке с амберлитом IRC-50, предварительно обработанным при pH 5, 0,05 н. NH_4-ацетатом (размер зерен 100—250 меш; размеры колонки: диам. 7,5 *см*, высота 15 *см*), после чего вымывают 0,5 н. NH_4-ацетатом

со скоростью 60—100 *мл/час* сначала окситоцин, а затем вазопрессин. С. Петрова

65405 П. **Вещества, обладающие терапевтическим действием.** Боскамп (Therapeutic agents. Boskamp A.) [Phl., Chemische-Pharmazeutsche Fabrik, G.]. Англ. пат. 724010, 16.02.55

Патентуемый противоглистный препарат содержит р-р 1 ч. гексилрезорцина в 2 ч. касторового масла, заключенный в капсули из желатины, пектина или производных пектина, с которыми р-р не вступает в р-цию. Для защиты от света можно применять капсули, окрашенные в коричневый цвет. Ю. Вендельштейн

65406 П. **Жидкие препараты терапевтически активных веществ для подкожных и внутримышечных инъекций** (Liquid preparations of therapeutically active substances for subcutaneous or intramuscular injection.) [Fougera & Co., Inc., E.]. Англ. пат. 731933, 15.06.55

Патентуется прозрачная жидкость для инъекции, состоящая из р-ра физиологически активного в-ва в смеси воды и по меньшей мере одного из следующих в-в: а) полиоксиэтиленгликоля, б) производного полиоксиэтиленгликоля частичного эфира многоатомного спирта с жирной к-той с длинной цепью или в) пропиленгликоля. Соотношения составных частей в р-рителе подбирают таким образом, чтобы р-р оставался устойчивым, а активные в-ва осаждались после инъекции. В комбинации с пропиленгликолем можно применять глицерин. Активными в-вами могут быть гормоны, анестетики, антибиотики или антигистамины. Приведено много примеров применения названных в-в. Можно применять полиоксиэтиленгликоли с мол. в. 200—4000. Среди производных полиоксиэтиленгликоля названы таковые с следующими эфирами: монолауратом I (I — сорбитан), монопальмитатом I, моностеаратом I, моноолеатом I, триолеатом I, гексастеаратом сорбита и соответствующими производными маннита. Ю. Вендельштейн

65407 П. **Способ приготовления растворов 10-апокамфар-1-альдегида для вливаний.** Фудзисава Тосио, Ямада Ёити [Фудзисава якухин когё кабусики кайся]. Японск. пат. 4300, 15.07.54

Р-ры 10-апокамфар-1-альдегида (I) для инъекций для увеличений растворимости I в воде приготовляют с добавлением $< 1\%$ $C_6H_5CH_2OH$ или смеси, содержащей $< 1\%$ $C_6H_5CH_2OH$ и $< 1\%$ пропиленгликоля. Приведены данные о растворимости I в воде при прибавлении указанных в-в (растворимость при этом возрастает с 0,96% I в чистой воде до 1,33%). С. Петрова

65408 П. **Способ получения защитных покрытий для таблеток или пилюль.** Накамура, Тосио, Оно Ёсинобу, Умэдзу Масаси [Сумитомо кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 4646, 26.07.54

Защитные покрытия для таблеток или пилюль получают с применением сложных эфиров поливинилового спирта (мол. в. ~ 1000) с дикарбоновыми к-тами. 20 *г* поливинилового спирта с мол. в. ~1000 и 68 *г* фталевого ангидрида в 140 *г* пиридина нагревают 8 час. при 90—92°, разбавляют ацетоном и выливают в 5%-ную HCl. Осадок промывают водой, сушат, для очистки обрабатывают C_6H_6 и вновь сушат. 5%-ный р-р полученного продукта в ацетоне фильтруют и применяют путем пульверизации для нанесения защитных покрытий на таблетки или пилюли. С. Петрова

65409 П. **Состав для желатиновых капсул и способ их получения** (Composition for gelatin capsules and methods of making same.) [Scherer Corp., R. P.]. Англ. пат. 732195, 22.06.55

Состав, в частности пригодный для изготовления желатиновых капсул для гигроскопич. хим. в-в, из желатины с вязкостью 15—30 *мпуаз* и прочностью по Блюму 80—145 *г*, пластификатора и воды, при отношении воды к желатину от 0,6 до 0,85. Состав можно применять для изготовления капсул для хлоралгидрата, холинхлорида или бетаина в оливковом, арахисовом, сезамовом, хлопковом, кукурузном или минер. масле. Желатин можно получать из костей телячей или свиной кожи, предпочтительно с вязкостью 22—26 *мпуаз* и прочностью по Блюму 120—130 *г*. В качестве пластификатора применяют многоатомные спирты, напр. глицерин, пропиленгликоль или сорбит. Пример состава (в вес.%): 50 желатины, 23,6 глицерина и 26,4 воды. Ю. Вендельштейн

65410 П. **Получение терапевтических составов** (Production of therapeutic compositions.) [Sandoz, Ltd]. Англ. пат. 732815, 29.06.55

Патентуется нетоксичная растворимая в воде соль Ca (или смесь таких солей) в кол-ве, содержащем 0,9—4,5% Ca, в смеси с антигистамином — 1-метил-4-амино-N'-фенил-N'-(2-тенил)-пиперидином (в виде основания или соли), взятом в кол-ве 0,3—2%, считая на свободное основание. В качестве примеров названы глюконат, лактобионат, лактат и глюконолактобионат Ca. Препарат можно изготовлять в виде мазей, таблеток или в виде р-ра в не вызывающей повышения т-ры воде для наполнения ампул. Ю. Вендельштейн

См. также: Лекарств. в-ва: общие вопр. 24298Бх, 24453Бх; органич. 64383, 64405, 64416, 64421, 64423, 64430, 64432, 64490, 64507, 64509, 64517, 64553, 64607; 24868Бх, 24700Бх, 24701Бх, 24793Бх. Алкалоиды 64608, 64609, 64612—64614, 64619; 24824Бх, 24825Бх. Природные в-ва: растительного происхождения 64650, 64651, 64655, 64656. Глюкозиды 24842Бх. Гликозиды 24841Бх, 24846Бх, 24847Бх, 24850Бх. Витамины 64627; 24467Бх, 24471Бх. Гормоны 64393. Антибиотики 24644Бх, 24652Вх, 24656Бх—24658Бх, 24660Бх—24663Бх, 24679Бх, 24682Бх. Анализ 24254Бх, 24257Бх, 24307Бх

ПЕСТИЦИДЫ

Редакторы *Ю. А. Баскаков, Н. Н. Мельников*

65411. **Значение химии в защите растений.** Кишпатич (Značenje kemije u zaštiti bilja. Kišpatić Josip), Kemija u industriji, 1958, 7, № 1, A-1—A-2 (сербо-хорв.)

65412. **Химические средства защиты растений.** Ковачевич (Kemijska sredstva u zaštiti bilja. Kovačević Ž.), Kemija u industriji, 1958, 7, № 1, A-3—A-4 (сербо-хорв.)

65413. **Некоторые современные проблемы борьбы с вредителями и болезнями растений.** Джейкоб (Some modern problems in pest control. Jacob F. H.), Sci. Progr., 1958, 46, № 181, 30—45 (англ.)

65414. **Новый препарат для уничтожения крыс и мышей.** Егорова Л. (Препарат ноу пентру лупта ымпотрива шоболанилор ши а шоаречилор. Егорова Л.), Агрикултура ши витэритул Молдовей, 1958, № 1, 77—78 (молд.); Земледелие и животноводство Молдавии, 1958, № 1, 78 (русск.)

Дифенацин (2-дифенилацетилиндандион-1,3) (I) является эффективным родентицидом — антикоагулянтом для крыс и мышей, он практически не опасен для домашнего скота и птицы и способен накапливаться в организме грызунов. Препарат применяют в смеси с крахмалом (200 ч. крахмала на 1 ч. I). Приманки готовят слегка влажными из кукурузной муки и пшеничных отрубей с содержанием 4% смеси I с крахмалом или 0,02%, считая на I. И. Мильштейн

65415. **Новые зооциды. Фалькенштейн Б. Ю., Ершова И. П.,** Защита раст. от вредит. и болезней, 1958, № 1, 28

При борьбе с сусликами хорошие результаты показали фторацетат Ва и фторацетамид; для уничтожения крыс и мышей эффективны: этиленфторгидрин, β-фторэтиловый эфир этиленгликоля и хлоргидрат β-фторэтиламина; в борьбе с крысами активны октаметил, дифенацин (2-дифенилацетилиндандион-1,3) и пивалилиндандион, последние 2 препарата не опасны для кур и менее токсичны для домашних животных по сравнению с другими родентицидами.

И. Мильштейн

65416. **Различные смеси пестицидов с удобрениями. Хамшер** (Various pesticides in fertilizer. Hamsher C. A.), Agric. Chemicals, 1958, **13**, № 1, 32—34 (англ.)

Рассмотрена проблема совместного применения пестицидов и удобрений. При комбинировании пестицидов и удобрений возникает значительное число вопросов, связанных с определением совместимости препаратов, оптимальных сроков применения такого рода смесей и способов применения. В отдельных случаях вследствие невозможности получить максим. эффект от каждой составляющей смеси может иметь место некоторое снижение эффективности или пестицида или удобрения. Однако это снижение, как правило, компенсируется уменьшением затрат времени и труда вследствие снижения числа необходимых обработок.

Ю. Фадеев

65417. **Новые синтетические инсектициды. Борянович** (Novi sintetički insekticidi. Borjanović Slobodan), Med. glasnik, 1957, **11**, № 10—11, 439—442 (сербо-хорв.)

Обзор. Библ. 19 назв. Ю. Б.

65418. **Защита зерновых злаков. Илич** (Zaštita žitarica. Ilić Vukašin), Zašt. mater., 1957, **5**, № 9—10, 337—343 (сербо-хорв.)

65419. **Борьба с вредителями на зерновых культурах. Мак-Лаган** (Pest control in cereal crops. MacLagan D. Stewart), Scott. Agric., 1957—58, **37**, № 3, 158—161 (англ.)

Рассмотрены меры борьбы (в том числе хим.) с основными вредителями пшеницы, овса и ячменя в Шотландии.

Е. Гранин

65420. **О применении синтетических инсектицидов для консервирования и предохранения пищевых продуктов. Опасности и регламентация. Де-Грация** (Sull impiego degli insetticidi di sintesi ai fini della conservazione e protezione delle derrate alimentari. Pericoli inerenti e regolamentazione. De Grazia Giuseppe), Ann. sanità pubblica, 1957, **18**, № 5, 1027—1056 (итал.; рез. франц., англ., исп., нем.)

Обзор. Библ. 72 назв. А. Грапов

65421. **Опыты по установлению стимулирующего воздействия некоторых фунгицидных и инсектицидных средств на пшеницу. Маждраков** (Опити за установяване на стимулиращото действие на някои фунгицидни и инсектицидни средства при пшеницата. Маждраков Панайот Д.), Изв. Ин-та биол. Бълг. АН, 1957, **8**, 71—82 (болг.; рез. русск., нем.)

65422. **Акарициды. Миличевич** (Akaricidi. Milićević Branimir T.), Kemija u industriji, 1958, **7**, № 1, A-5—A-7 (сербо-хорв.)

Обзор. Библ. 40 назв. Ю. Б.

65423. **Авиаопыливание гексахлораном — эффективный способ борьбы с бабочками лугового мотылька. Исаев С. И.,** Сб. научно-исслед. работ Азово-Черноморск. с.-х. ин-т, 1957, **15**, 245—247

При борьбе с бабочками лугового мотылька *Loxostege stieticalis* Li. хорошие результаты получены при авиаопыливании 12%-ным дустом ГХЦГ; оптимальная норма расхода дуста 20 *кг/га*.

И. Мильштейн

65424. **Метаболиты ДДТ в кале и желчи крыс. Дженсен, Куэто, Дейл, Рот, Пирс, Матсон** (DDT metabolites in feces and bile of rats. Jensen J. A., Cueto Cipriano, Dale W. E., Rothe C. F., Pearce G. W., Mattson A. M.), J. Agric. and Food Chem., 1957, **5**, № 12, 919—925 (англ.)

Изучены продукты превращения ДДТ в кале и желчи крыс, которым скармливали ДДТ. Основным продуктом превращения как в кале, так и в желчи является какой-то продукт, представляющий собой производное *бис*-(*n*-хлорфенил)-уксусной к-ты (I) («усложненная I»). В желчи обнаружена также неизмененная I, и незначительные кол-ва ДДЭ обнаружены в кале и в желчи. При экстракции кала ацетоном, содержащим 5% CH_3COOH, экстрагируется 70—80% производных ДДТ. 20—50% экстрагируемых ацетоном продуктов кислотного характера дают красную окраску по методу Шехтера — Халлера, остальная часть представлена ДДТ и дает голубую окраску. Только ~ 2% метаболитов является ДДЭ. Основная же часть представляет продукт, отличный от ДДЭ и I, названный усложненной I, который не реагирует по Шехтеру — Халлеру и хроматографически отличается от ДДА, однако после гидролиза 6 н. H_2SO_4 этот продукт во всех отношениях ведет себя подобно ДДА. Хим. природа этого метаболита не установлена, однако его устойчивость к щел. и неустойчивость к кислотному гидролизу предполагает наличие амидной связи, представленной гиппуровой к-той; возможно также образование соединения I с желчными к-тами типа холана. Желчь, очевидно, является основным путем выведения ДДТ из организма, поскольку 65% дозы ДДТ, введенной внутривенно, обнаружено в желчи, собранной путем канюлирования желчного протока. При канюлировании протока в кале не обнаружено продуктов метаболизма ДДТ и, следовательно, содержание метаболитов в кале определяет экскреция желчи. Кроме того, метаболиты в желчи и в кале схожи между собой химически и хроматографически. Однако в желчи обнаруживается заметное кол во I, совершенно отсутствующей в кале, и возможно, что метаболиты в кале и в желчи не обязательно идентичны.

Ю. Фадеев

65425. **Об инсектицидной активности лаков, содержащих ДДТ. Д'Арка** (Considerazioni sull'attività insetticida delle vernici al D. D. T. D'Arca Salvatore), Nouvi ann. igiene e microbiol., 1957, **8**, № 6, 641—650 (итал.; рез англ.)

Трехлетним наблюдением белого и розового покрытий (одной и той же фирмы) на основе льняного масла, содержащих по 2,5% ДДТ, наносимых в кол-ве 1 *кг* на 6 $м^2$ поверхности, найдено что при времени контакта 60 сек. белое покрытие убивало 100% мух и активность его не ослабевала за время наблюдения, а розовое — убивало только 20% мух. Микроскопич. исследованием установлено присутствие выцветов ДДТ на белом покрытии и отсутствие таковых на розовом, чем и объясняется разница в активности покрытий.

К. Гернфельд

65426. **Изучение ДДД — 2,2-*бис*-(*n*-хлорфенил)-1,1-дихлорэтана. Николс, Хеннигар** (Studies on DDD, 2,2-bis (parachlorophenyl)-1, 1-dichloroethane. Nichols John, Hennigar Gordon), Exptl Med. and Surg., 1957, **15**, № 4, 310—316 (англ.)

Технический ДДД перекристаллизовывали в петр. эфире и скармливали собакам. Чистый ДДД не вызывает атрофии коры надпочечников, а маслянистый продукт, получаемый из маточного р-ра при перекристаллизации, содержит одно или несколько в-в, вы-

зывающих атрофию надпочечников. При скармливании технич. ДДД собакам и крысам это активное в-во не обнаружено в жировом теле первых и обнаружено у вторых, что указывает на различия в метаболизме ДДД у этих животных. У собак этот продукт, возможно, превращается в другое соединение, которое разрушается при попытке выделить его. Активный продукт не выделяется с желчью и не проникает через плацентарный барьер собак, поскольку при скармливании беременным собакам на последних неделях 200 *мг/кг* ДДД, у них был здоровый приплод, хотя известно, что надпочечники зародыша более чувствительны к атрофирующему действию, чем надпочечники взрослых собак. Маслянистую жидкость хроматографически разделяли на несколько фракций, некоторые из них вызывали атрофию надпочечников, а другие нет. 2,2-(*о*-хлорфенил-*п'*-хлорфенил)-1,1-дихлорэтан (*о,п*-ДДД) обладает способностью вызывать атрофию надпочечников и это соединение обнаружено в активной маслянистой жидкости и, возможно, что оно частично и определяет ее активность. Ю. Фадеев

65427. Влияние безаппаратных инсектицидных аэрозолей в виде дыма на организм овцы. Целищева Л. М., Малишевская-Рущиц А. С., Исмагилова Р. Г., Подлиннов И. С., Кривко А. М., Тр. Казахск. н.-и. вет. ин-та, 1957, 9, 542—551

Для борьбы с полостным оводом овец применяют аэрозоли (А) ГХЦГ в дозе 1—2 *г* на 1 $м^3$ помещения; А не обладают токсич. действием и не вызывают изменений в организме овец А, содержащие ДДТ, вызывают значительное отклонение от нормального состояния животного. И. Мильштейн

65428. Испытание новых инсектицидных препаратов против личинок полостного овода овец *Oestrus ovis* L. **Кривко А. М.,** Тр. Ин-та вет. Казахск. фил. ВАСХНИЛ, 1957, 8, 311—315

Водные р-ры лизола с добавками 0,5% ГХЦГ или 0,5% ДДТ, а также эмульсия ГХЦГ + скипидар показали хорошие результаты при борьбе с эстрозом овец; препараты не вызывают никаких побочных явлений в организме животных. Обработку необходимо проводить в период с 15 октября по 1 декабря. И. Мильштейн

65429. Покрытый налетом скарабей (*Sericesthis pruinosa* Dalman) и борьба с ним в дерне. Карн, Чинник (The pruinose scarab (*Sericesthis pruinosa* Dalman) and its control in turf. Carne P. B., Chinnick L. J.), Austral. J. Agric. Res., 1957, 8, № 6, 604—616 (англ.)

Для борьбы с *Sericesthis pruinosa* в дерне газонов использованы ГХЦГ, альдрин (I), дильдрин (II), дибромэтан (III), хлордан и ДДТ. ГХЦГ и III мало эффективны; I и II дали удовлетворительные результаты в теплую погоду (осенью); особенно эффективен I. Е. Гранин

65430. Инсектицидные свойства хлордана и гептахлора. Иванникова А. А., Тр. Центр. н.-и. дезинфекц. ин-та, 1957, вып. 10, 205—210

Эмульсии хлордана и гептахлора при применении для замочки грязного завшивленного белья перед стиркой и для обработки волосистых частей тела в 2—3 раза превосходят ДДТ по силе инсектицидного действия. Л. Вольфсон

65431. Замечание по применению эндрина против цитрусовых листоблошек (*Diaphorina citri* Kuw.) *Hemiptera: psyllidae*. Ратаул (A note on endrin against citrus psylla (*Diaphorina citri* Kuw.) Hemiptera: Psyllidae.. Rataul Harbans Singh), Indian J. Hortic., 1957, 14, № 3, 185 (англ.)

0,02%-ная эмульсия эндрина эффективна против листоблошек в течение 72 час. после опрыскивания. По экономичности и эффективности эндрин превосходит никотинсульфат. Е. Гранин

65432. Инсектициды альдрин и гептахлор. Сакураи Киёси, Сёкубуцу боэки, Plant Protect., 1958, 12, № 1, 13—16 (японск.)

65433. Алодан — новый инсектицид для борьбы с эктопаразитами животных. Хохорст, Бауэр (Alodan, ein neues Insekticid zur Bekämpfung tierischer Ektoparasiten. Hohorst W., Bauer F.), Dtsch. tierärztl. Wochenschr., 1958, 65, № 4, 93—98 (нем.)

Алодан (I) 5,6-*бис*-(хлорметил)-1,2,3,4,7,7-гексахлорбицикло-(2,2,1)-гептен-2 — порошок серо-белого цвета и т. пл. 105—107°; устойчив к к-там и щелочам; практически нерастворим в воде, растворяется в спиртах (3—5%); оливковом масле (10%), эфире (10%), $CHCl_3$ (40%) и др. органич. р-рителях. LD_{50} для крыс при оральном введении > 15 *г/кг*. I в борьбе с эктопаразитами испытывался в виде 5%-ного дуста и средств для купания животных, полученных из 50%-ных концентратов I. Животных опыливали дустом I и распределяли дуст при помощи щетки и рукой или обрабатывали 0,1—3%-ной суспензией. I испытан на ряде эктопаразитов как контактный инсектицид. Получена 100%-ная смертность следующих эктопаразитов (указаны эктопаразит, стадия его развития, форма препарата. активная конц-ия или норма расхода препарата): *Xenopsylla cheopis*, имаго, 3%-ный дуст, 1 $г/м^2$; *Haematopinus suis*, различные стадии, 5%-ный дуст, —; — *Bovicola bovis*, различные стадии, 5%-ный дуст, 1 $г/м^2$. *Cimex lectularius*, имаго, 5%-ный дуст, 0,75 $г/м^2$; *Triatoma infestants*, имаго, 50%-ный концентрат для купания или опрыскивания, 0,2%; *Melophagus ovinus*, имаго, 3%-ный дуст, 1 $г/м^2$; *Aedes aegypti*, имаго 20%-ная эмульсия, 0,06%; *Glycyphagus cadaverum*, различные стадии, 20%-ная эмульсия, 0,2%; *Ornithodorus moubata*, нимфы старших возрастов, 5%-ный дуст, 1 $г/м^2$; *O. maubata*, имаго, 5%-ный дуст, 1 $г/м^2$. Получена 50—75%-ная смертность следующих паразитов (показатели те же): *Aedes aegypti*, личинка, 5%-ный дуст, 2 $г/м^2$; *Musca domestica*, однодневные личинки, приманки, 0,3%; *M. domestica*, 4-дневные имаго, 0,3%-ная эмульсия, 2 *мл* на 1 чашку Петри. I не активен в борьбе с *Triatoma infestants* (личинки младших и средних возрастов) и различными стадиями *Dermanyssus gallinae*. Л. Вольфсон

65434. Восстановление паратиона, индуцируемое светом. Шанди (Reduction of parathion induced by light. Sándi E.), Nature, 1958, 181, № 4607, 499 (англ.)

Образцы 2×10^{-3} *М* р-ра паратиона (I) в 5×10^{-2} *М* барбитуратного буфера с pH 8,0 экспонировали на солнечном свету, выдерживали при той же т-ре в темноте, а также определяли влияние Cu^{2+}-ионов в присутствии этилендиаминтетраацетата. В образцах определяли полярографически кол-во неразложившегося I и *п*-нитрофенола (II) и по методу Аверелла — Норриса (Averell P. R., Norris M. V., Analyt. Chem., 1948, 20, 753) кол-во I и продуктов восстановления I. На свету происходит фотохим. восстановление I, вероятно, до соответствующего *п*-аминосоединения. Так же действует облучение УФ-лампой. Ионы Cu^{2+} катализируют гидролитич. разложение I до II. К. Швецова-Шиловская

65435. Механизм действия фосфорорганических инсектицидов. Асперен (Mode of action of organophosphorus insecticides. Asperen K. van). Nature, 1958, 181, № 4605, 355—356 (англ.)

С целью определить какой из ферментов, угнетаемый фосфорорганич. инсектицидами, играет основную роль в процессе отравления комнатных мух изучена степень угнетения различных холинэстераз и али-

эстеразы мух в момент наиболее резкого проявления признаков отравления, при обработке их О,О-диметил-О-2,2-дихлорвинилфосфатом. Угнетение холинэстераз, полученных из целых мух, из голов и из груди + брюшко и алиэстеразы из целых мух было соответственно 27, 24, 46 и 83%. Эти данные, по-видимому, говорят против того, что основную роль в процессе отравления играет холинэстераза и указывают на важную роль алиэстеразы. Определение активности эстераз проводилось манометрич. методом, причем ацетилхолин добавлялся перед гомогенизацией мух, так как было установлено, что после его добавления дальнейшего возрастания угнетения фермента не происходит. Это защитное действие ацетилхолина позволяет определить истинную величину угнетения ферментов к моменту гомогенизации и исключить ошибку, возникающую в результате дальнейшего угнетения фермента in vitro, происходящего в отсутствие ацтилхолина в процессе гомогенизации и после.
Ю. Фадеев

65436. **Новые инсектициды. Тивари, Трипатхи** (New insecticides. Tiwari S. S., Tripathi Brajendra Nath), Current Sci., 1957, **26**, № 12, 397—398 (англ.)

Производные $ClCH_2COOH$ и их аналоги изучены в качестве инсектицидов на комнатных мухах 5-дневного возраста путем опрыскивания 1%-ными р-рами препаратов в скипидаре. Приведены название в-ва и время (в мин.), через которое наступает паралич 50 и 100% насекомых: хлорацетаты — 2 бромфенил-, 22 и 96 сек.; 2-этилфенил-, 15,5 и 50 сек., 4-бромфенил-, 20,5 и 54 сек.; 2-хлор-4-трет-бутилфенил-, 2,5 и 4,5; 2,4-дихлорфенил-, 3 и 6,5; 3,4-диметилфенил-, 2 и 4; хлорацетофеноны — 2-окси-3-бром-, 6,5 и 12; 2-окси-4-этил-, 2 и 3; 2-окси-5-бром-, 4,5 и 9; 2-окси-3-хлор-5-трет-бутил-, 60 (паралич у 20% насекомых); 2-окси-3,5-дихлор-, 36 и 55,5; 2-окси-4,5-диметил-, 5 и 10,5; эфиры фуран-2-карбоновой к-ты — 4′-хлорфениловый, 1 и 2; 4′-бромфениловый 1 и 2; 2′,4′-дихлорфениловый-, 46 и 56 сек.; 2′-хлор-4′-трет-бутилфениловый-, 13,5 и 16; 2′-изопропил-5′-метилфениловый-, 1,5 и 4.5; фенил-2′-фурилкетоны — 2-окси-5′-хлор-, 12,5 и 18,5; 2-окси-5-бром-, 11,5 и 17,5; 2-окси-3,5-дихлор-, 60 (паралич у 10% насекомых); 2-окси 3-хлор-5-трет-бутил-, 18 и 44; 2-окси-3-изопропил-6-метил-, 1 и 2,5; 2-окси-4,5-диметил-, 3 и 9; 2-окси-4,6-диметил, 2,5 и 6; Для сравнения изучена активность известных инсектицидов (приведены те же данные): ДДТ, 5,5 и 9,5; ГХЦГ (13% γ-изомера), 5 и 7; пиретрины I и II (0,02%-ный р-р) 14,3 и 34,3 сек.
Л. Вольфсон

65437. **Опыт борьбы с кожным оводом в Московской области. Воронин М. В.,** Ветеринария, 1958, № 3, 69—72

65438. **Инсектициды для борьбы с хлопковой молью и хлопковым долгоносиком в долине нижнего течения Рио-Гранде в 1955 и 1956 гг. Мак-Гарр** (Insecticides for pink bollworm and boll weevil control in the Lower Rio Grande Valley in 1955 and 1956. McGarr R. L.), J. Econ. Entomol., 1957, **50**, № 5, 672—674 (англ.)

Результаты испытаний эндрина, гутиона (отдельно и в комбинациях с ДДТ), фосдрина + ДДТ и арсената Ca против *Pectinophora gossypiella* (Saund.) и *Anthonomus grandis* Boh.
Е. Гранин

65439. **Испытание пестицидных продуктов на *Metatetranychus ulmi* в 1956 г. Бурон, Мимо, Ронсель** (Essais de produits pesticides sur Metate tranychys ulmi en 1956. Bouron H., Mimaud J., Ronzel G.), Phytiatr.— phytopharmac., 1957, **6**, № 3, 143—150 (франц.)

Для борьбы с вредителем фруктовых деревьев — клещом *Metatetranychus ulmi* испытаны хлорбензилат (I), арамит (II), хлорфенилтрихлорэтанол (III) паратион (IV) и метилдеметон (V), а для уничтожения яичек этого вредителя испытаны *n*-хлорфениловый эфир *n*-хлорбензолсульфокислоты (VI) и трихлорфенил-*n*-хлорфенилсульфон (VII). IV и V обеспечивают достаточную защиту деревьев от вредителя, I и III требуют двукратной обработки, II фитотоксичен. Овициды VI и VII недостаточно эффективны. К. Бокарев

65440. **Опыт применения веществ, отпугивающих клещей, в очагах весенне-летнего клещевого энцефалита. Гладких С. Г.,** Тр. Центр. н.-и. дезинфекц. ин-та, 1957, вып. 10, 234—239

Диметил-, диэтил- и дибутилфталаты являются эффективными отпугивающими препаратами против клещей *Ixodes persulcatus;* длительность отпугивающего действия препаратов равна соответственно 10, 15 и 20 дням (при норме расхода препарата 30—50 *г* на 1 костюм или комбинизон). Сплошная обработка одежды является более надежной по сравнению с барьерной.
И. Мильштейн

65441. **Концентраты эмульсий. Часть I. Сложность рецептуры. Гладстон** (Emulsifiable concentrates. Part 1. Complexities of design. Gladstone Arthur M.), Agric. Chemicals, 1957, **12**, № 12, 38—39, 108 (англ.)

Качество эмульсии, полученной из жидкого концентрата (ЖК), зависит от условий температурного режима его хранения, а также от р-рителя, эмульгатора и других факторов. Понижение т-ры приводит к выкристаллизовыванию инсектицида (линдан, ДДТ и др.) из ЖК, а повышение — увеличивает скорость р-ций между примесями (Fe, H_2O и др.) и основными компонентами ЖК. Изучение р-ций, протекающих в ЖК, дает возможность предсказать изменения в качестве ЖК при различных т-рах.
Б. Акимов

65442. **Испытание пестицидных эмульсий. Беренс** (Testing pesticide emulsions. Behrens R. W.), J. Agric. and Food Chem., 1958, **6**, № 1, 20—24 (англ.)

65443. **Распределение частиц по размерам и дисперсионная способность. I. 50%-ный смачивающийся порошок ДДТ. Бами, Чима** (Studies on particle size distribution in relation to suspensibility. Part I. 50 per cent DDT water dispersible powders. Bami H. L., Cheema L. S.), Indian J. Malariol., 1957, **11**, № 2, 173—182 (англ.)

Изучено изменение размера частиц и дисперсионной способности различных образцов 50%-ного смачивающегося порошка ДДТ после хранения их в условиях тропиков. Частицы наполнителя (глины) остаются без изменения длительное время, тогда как частицы ДДТ агломерируются.
Б. Акимов

65444. **Испытание безаппаратных гексахлорановых аэрозолей в виде дыма на личинок 1 стадии овечьего овода. Кривко А. М.,** Тр. Казахск. н.-и. вет. ин-та, 1957, 9, 552—555

Для борьбы с эстрозом овец применяют 0,5%-ные водн. эмульсии ГХЦГ, содержащие 3% лизола или креолина, а также аэрозоли (А) ГХЦГ (1—2 $г/м^3$). В случае применения А животных загоняют на 1 час в помещение, насыщ. дымом ГХЦГ; обработка А не вызывает отклонений от нормы у животных, и требует меньше времени, чем применение эмульсий. И. М.

65445. **Инсектицидные аэрозоли. Фултон** (Aerosol insecticides. Fulton R. A.), Soap and Chem. Specialties, 1957, **33**, № 11, 65—67, 97 (англ.)

При получении инсектицидных аэрозолей с применением низкого давления необходимо использовать р-ритель с более низкой вязкостью. Разбрызгивающее сопло, применяемое при получении аэрозолей под высоким давлением, непригодно при работе под низким давлением. Аэрозоли, получаемые при низком давлении, имели 80% частиц с диам. < 30 μ и не имели ча-

стиц с диам. > 50 μ; размер частиц зависит также от формы и длины сопла. Б. Акимов

65446. **Быстрый способ определения метилпаратиона в присутствии паратиона. Туболь** (Procédé rapide pour reconnaître le diméthylparathion en présence du diéthylparathion. Toubol V.), Ann. falsific. et fraudes, 1957, 50, № 585—586, 336—337 (франц.)

Инсектицидный препарат, содержащий метилпаратион (I) или паратион (II), омыляют и определяют CH_3OH или C_2H_5OH. Для определения CH_3OH 2 *г* фолидола (препарат, содержащий 1,5% I) кипятят в течение 20 мин. с 25 *мл* спирт. р-ра КОН. По охлаждении смесь разбавляют водой и фильтруют в мерную колбу на 100 *мл*; колбу, в которой вели омыление, обмывают 10 *мл* воды, и промывную воду также прибавляют к фильтрату. Смесь в мерной колбе нейтрализуют H_2SO_4 и доводят до метки. К 10 *мл* полученного р-ра прибавляют 10 *мл* 0,01 н. $KMnO_4$, перемешивают, приливают 0.2 *мл* чистой H_2SO_4 и снова перемешивают. После 3-минутного стояния прибавляют 1 *мл* насыщ. на холоду р-ра щавелевой к-ты (III), встряхивают и добавляют 1 *мл* чистой H_2SO_4. Обесцвечивание р-ра должно быть полным. Тотчас же прибавляют 5 *мл* реактива Шиффа (РШ) (бисульфитный р-р фуксина). Через несколько минут появляется фиолетовая окраска, интенсивность которой зависит от содержания CH_3OH. Для определения C_2H_5OH 2 *г* парафена (препарат, содержащий 5% II) обрабатывают 25 *мл* 1 н. водн. р-ра КОН и доводят общий объем до 100 *мл*. 10 *мл* этого р-ра обрабатывают, как описано выше, 0,01 н. $KMnO_4$, однако без сильного подкисления H_2SO_4, добавляя только III. В этом случае также получают окрашивание с РШ. К. Бокарев

65447. **Спектрофотометрическое определение остатков 2-(*п-трет*-бутилфенокси)-1-метилэтил-2′-хлорэтилсульфита (арамита). Брокке, Кигемаги, Террьер** (A spectrophotometric determination of 2-(*p-tert*-butylphenoxy)-1-methylethyl 2-chloroethyl sulfite (Aramite) residues. Brokke Mervin E., Kiigemagi Ulo, Terriere L. C.), J. Agric. and Food Chem., 1958, 6, № 1, 26—27 (англ.)

Метод определения остатков арамита (I) в растительных тканях основан на разложении I до окиси этилена (II) и превращении ее через этиленгликоль в CH_2O, который определяется колориметрически. Остатки I экстрагируют C_6H_6 и *н*-C_6H_{12} и перед анализом сушат безводн. Na_2SO_4. Для обеспечения максим. точности р-р концентрируют до малого объема или берут аликвотную часть его. Скруббер наполняют стеклянными шариками на высоту 10 *см*, заливают в него 1 *мл* 0,5%-ного р-ра периодата К (III) и 3,5 *мл* 0,1 н. р-ра H_2SO_4. 10—15 *мл* исследуемого р-ра помещают в круглодонную колбу емк. 100 *мл*, добавляют 6 *мл* 0,25 н. изопропилата Na и колбу соединяют с прибором для перегонки. Через систему медленно пропускают N_2, который уравновешивает давление в системе и поворачивает трехходовой кран так, чтобы II поступали в скруббер. Вместо N_2 можно применять CO_2 или сжатый воздух. Образец нагревают, повышая постепенно т-ру, так, чтобы через 5 мин., р-р закипел. В идеальном случае газ выделяется со скоростью 2 пузырька в 1 сек. Эта стадия анализа требует непрерывного внимания, так как скорость выделения газа с повышением т-ры может изменяться. Кипячение продолжают 30 мин., затем р-р из скруббера перегоняют в трубку для испытаний, и оставляют на 20 мин., чтобы закончилось разложение III. К 3 *мл* этого р-ра добавляют 1 *мл* солянокислого фенилгидразина, оставляют на 10 мин., добавляют 2 *мл* 10 н. р-ра H_2SO_4 и 2 *мл* ацетона, хорошо размешивают и через 20 мин. снимают показания спектрофотометра (при 520 *mμ*) или колориметра. Приведен чертеж прибора для определения I. Метод проверен на яблоках, грушах, лимонах, апельсинах, клевере, люцерне и др., причем получены удовлетворительные результаты. Кол-во найденного I составляет 90—127% от добавленного. I можно определять в присутствии паратиона, малатиона, ДДТ и цирама. Чувствительность метода дает возможность определять I в конц-ии 1 *мг/кг* в образце весом 100 *г*. Л. Вольфсон

65448. **Проблема фосфорорганических инсектицидов в Чехословакии. Кубиштова И.**, Чехосл. мед. обозрение, 1957, 3, № 4, 325—334

Обзор. Библ. 26 назв. Ю. Б.

65449. **Изучение опасности, связанной с применением сетчатых лент, пропитанных паратионом, в борьбе с мухами. Глёмме, Свенссон** (Studies on the risks associated with the use of parathion-impregnated gauze strips in fly control. Glömme Jon, Swensson A.), Brit. J. Industr. Med., 1958, 15, № 1, 62—66 (англ.)

Использование сетчатых лент, пропитанных паратионом (I) для борьбы с мухами и животноводч. помещениях, не вызвало заметных изменений активности холинэстеразы (ХЭ) эритроцитов или плазмы крови у лиц, продолжительное время работавших в этих помещениях. В лабор. опытах с морскими свинками, которые находились в садках, омываемых воздухом, проходящим через пропитанные I сетки, при 2,5-кратном обмене воздуха отмечено снижение активности ХЭ в плазме. Это снижение достигало ~ 50% через 7 дней, после чего активность ХЭ не менялась в течение 2 недель до окончания опытов. Ю. Фадеев

65450. **Профилактика в обращении с инсектицидами на основе фосфорных эфиров. Сообщение I. Клиническая картина, диагностика и профилактика отравлений. Сообщение II. Химические методы определения фосфорных эфиров в пищевых продуктах. Форте** (Aspetti profilattici dell'uso degli insetticidi a base di esteri fosforici. Nota I. I quadri clinici, il riconoscimento, la profilassi degli episodi di intossicazione. Nota II. I metodi chimici di determinazione degli esteri fosforici negli alimenti. Forte Marcelo), Friuli med., 1957, 12, № 5, 840—849; 850—860 (итал.)

Обзор. Библ. 37 назв. К. Герцфельд

65451. **Исследования по предотвращению возникновения плесени на экспортируемых товарах. Часть 3. Рост плесени и величина pH среды. Часть 4. Активность некоторых фунгицидов против типичных плесневых грибов каждого рода. Ивамото, Курихара, Сига. Часть 5. Предотвращение возникновения плесени на изделиях из бамбука и компоненты бамбука. Ивамото, Сига** (Iwamoto Hiromichi, Kurihara Kazuo, Shiga Masayuki), Хакко кёкайси, J. Ferment. Assoc., 1957, 15, № 8, 340—344; № 10, 419—428; № 12, 532—537 (японск.). Часть 2. См. РЖХим, 1958, 19075.

65452. **Перспективы применения фунгицидов. Голдфарб** (The fungicide outlook. Goldfarb Seymour), Amer. Paint J., 1957, 42, № 8A, 16—17 (англ.)

Препараты, содержащие фенилртутные соединения, применяемые в настоящее время в красках (К) для наружных покрытий, будучи летучими, не обеспечивают постоянной защиты и обладают к тому же высокой токсичностью для теплокровных. 8-оксихинолят Cu используют во внешних покрытиях и в изоляционных лаках. Он выдерживает нагревание до 200°, сохраняя при этом токсичность, однако придает К зеленоватый оттенок. Хлорированные фенолы непрочны и весьма токсичны для теплокровных. Отбор новых фунгицидных добавок для К затруднен ввиду следующих высоких специфич. требований к ним: токсичность для всех микробиологич. объектов на протяжении всего срока службы К, отсутствие влияния на физ. свойства К, отсутствие цвета, запаха, устойчивость к воздействию УФ-лучей и к выщелачиванию и др. Н. Голышин

65453. **Борьба с фитофторой картофеля в Северной Америке.** К о к с (Potato blight control in North America. C o x A. E.), Agriculture (Engl.), 1957, **64**, № 5, 232—235 (англ.)

Обзор. В борьбе с *Phytophthora infestans* картофеля широко применяют малолитражное опрыскивание (~ 330 *л/га*) набамом, цинебом и манебом, которые в отличие от бордосской жидкости не ожигают листвы картофеля даже в засушливые годы. Н. Голышин

65454. **Новое в применении фунгицида против** ***Erysiphe graminis.*** **П а р м а н т ь е** (Un nouvel aspect de la lutte chimique contre *Erysiphe graminis* (D. C.). P a r m e n t i e r G.), Parasitica, 1957, **13**, № 4, 155—157. Discuss., 157 (франц.)

Исследование фунгицидной активности смачивателя — алкил- или арилсульфоната к *E. graminis* показало, что кол-во пустул на листьях ростков ячменя, опрыснутых при высоте растений 5 *см* и 100 час. спустя после первого, было (в %) (принимая за 100 кол-во пустул на необработанных растениях): при обработке 0,1%-ным водн. р-ром смачивателя 25, 0,8%-ным р-ром $NaNO_3$ 96, $NaNO_3$ + смачиватель 6. К. Герцфельд

65455. **Некоторые новые химические средства протравливания семян древесных пород. П е т е р с о н, В а н а г** (Daži jauni kīmiskie līdzekļi koku sēklu kodināšanā. P ē t e r s o n s L., V a n a g s G.), Latv. lauksaimniecības akad. raksti, Тр. Латв. с.-х. акад., 1957, вып. 6, 445—454 (лат.; рез. русск.)

Изучено фунгицидное действие на конидии грибов *Alternaria tenuis* Nees., *Aspergillus niger* Ludw., *Trichothecium roseum* Link., *Spicaria divaricata* Bain. и *Penicillium glaucum* Link, 2-фурил-(**I**), 2-метоксиметилфурил-5-(II) и 2-ацетилфурил-5-меркурхлорида (**III**). Наименее активен **III. I** и **II** можно применять для протравливания семян ели в дозе 360 и 300 *г* на 1 *ц* семян и сосны в дозе 200 и 300 *г* на 1 *ц* семян. **I** в дозе 0,5 *г* на 1 *кг* семян стимулирует прорастание семян, **III** и C_2H_5HgCl понижают их всхожесть. А. Грапов

65456. **О мировом производстве и применении гербицидов. Г у д е р и а н Р., П л ю г г а н А.,** Междунар. с.-х. ж., 1957, № 3, 26—38

65457. **Применение хлоратов в качестве гербицидов на тяжелых почвах. Ф е р д а** (Použití chlorečnanů jako herbicidních prostředků na těžkých půdách. F e r d a J a r o s l a v), Lesn. práce, 1958, **37**, № 1, 9—13 (чешск.)

65458. **Химическая борьба с сорняками пшеницы. В е р м а, Б х а р д в а д ж** (Chemical weed control in wheat. V e r m a R. D., B h a r d w a j R. B. L.), Indian J. Agron., 1957, **2**, № 2, 101—102 (англ.)

Рекомендовано применение 2,4-Д (1,12 *кг/га*) через 6 недель после посева пшеницы. Урожай повышался на 10,8—42,3%. Л. Стонов

65459. **Уничтожение** *Pinus sabiniana* **гербицидами, внесенными в разрез у основания ствола. Л о н ч б о, Б и с у э л л, Ш у л ц** (The control of digger pine with herbicides placed in basal cuts. L a u n c h b a u g h J. L., B i s w e l l H. H., S c h u l t z A. M.), J. Range Manag., 1958, **11**, № 1, 14—18 (англ.)

Для успешного уничтожения *Pinus sabiniana* делают кольцевой разрез шириною до 10 *см*, куда вносят 55%-ный р-р аминовой соли 2,4-Д. Деревья лучше поражаются в состоянии активного роста и после дождей. Л. Стонов

65460. **Уничтожение омелы путем инъекции гербицидов в ствол. Г р и н е м, Б р а у н** (The control of mistletoe by trunk injection. G r e e n h a m C. G., B r o w n A. G.), J. Austral. Inst. Agric. Sci., 1957, **23**, № 4, 308—318 (англ.)

70—100% омелы (особенно *Amyema pendula*), растущей на некоторых видах эвкалиптов (растение-хозяин), уничтожают инъекцией 5—10%-ного р-ра триэтаноламиновой соли 2,4-Д в ствол дерева-хозяина. Обработка вызывает временную и частичную дефолиацию некоторого числа деревьев-хозяев и 5% их может погибнуть. Обработка тем же гербицидом в той же дозе должна быть повторена через 2 года. Л. Стонов

65461. **Химическое уничтожение густых кустарниковых зарослей в Центральной Аризоне. К е й б л** (Chemical control of chaparral shrubs in central Arizona. C a b l e D w i g h t R.), J. Forestry, 1957, **55**, № 12, 899—903 (англ.)

5,8%-ная водн. эмульсия смеси 2,4-Д и 2,4,5-Т («Д-Т смесь») эффективно поражала в период роста большинство видов кустарников. Дуб виргинский и сумах ядоносный уничтожали обработкой основания стеблей сульфаматом NH_4. Обработка пней гербицидами малоэффективна. Л. Стонов

65462. **Борьба с пузырчатой ржавчиной путем уничтожения** *Ribes* spp. **химическими препаратами. О ф ф о р д, К у и к, М о с с** (Blister rust control aided by the use of chemicals for killing ribes. O f f o r d H. R., Q u i c k C l a r e n c e R., M o s s V i r g i l D.), J. Forestry, 1958, **56**, № 1, 12—18 (англ.)

Для уничтожения смородины, пораженной пузырчатой ржавчиной (*Cronartium ribicola* Fischer), в лесах белой сосны, успешно применяют 2,4-Д и 2,4,5-Т раздельно или в смеси. С этой целью листья и стебли опрыскиваются водн. р-рами препаратов, масляными р-рами обрабатывают основание стебля и корневую розетку; смачивающиеся или сухие порошки наносят на срезанную поверхность растений. Изучается метод внесения гранул из глины, пропитанных летучим эфиром 2,4-Д, в почву около стебля. Л. Стонов

65463. **Борьба с сорняками на полях риса. Ш а т о** (La lutte contre les plantes adventices en riziculture. C h a t e a u R.), Agron. trop., 1957, **12**, № 6, 675—724 (франц.; рез. англ., исп.)

Обзор. Особое внимание на рисовых полях должно быть уделено уничтожению сорняков семейств злаковых и осоковых. Препараты гормонного типа наносят ущерб рису. Л. Стонов

65464. **Гербициды в садоводстве и овощеводстве. Р о б е р т с** (Herbicides in horticulture. R o b e r t s H. A.), Agric. Rev., 1958, **3**, № 9, 34—37 (англ.)

Для уничтожения сорняков моркови, петрушки и пастернака применяют послевсходовое опрыскивание дизельным топливом. Аминные производные диносеба безопасны для гороха, имеющего 2,5 *см* высоты. γ-(2-метил-4-хлорфенокси)-масляная к-та прекрасно поражает марь белую и другие сорняки гороха, не вредя культуре. Против сорняков в посевах лука и капусты эффективен $ClCH_2COONa$, лука — KCNO, свеклы — $NaNO_3$. Контактные препараты — C_6Cl_5OH и крезолы — быстро разрушаются в почве и не вредят культуре при довсходовом применении. Ряд гербицидов — монурон на спарже, диносеб на фасоли и горохе — обладает остаточным действием при довсходовом внесении, поражая прорастающие сорняки в течение сезона. Для уничтожения сорняков у оснований фруктовых деревьев рекомендуется применять динок, минер. масла, монурон. Против сорняков, прорастающих весной под черной смородиной, эффективное действие на срок 3 месяца оказывает 2,4-дихлорфеноксиэтилсульфат Na (**I**), внесенный после культивации. Вьюнок полевой на плантациях черной смородины уничтожают γ-(2,4,5-трихлорфенокси)-масляной к-той. В малинниках применяют C_6Cl_5OH и хлор ИФК. На клубнике диносеб хорошо поражает сорняки, взошедшие после осенней культивации. **I**, внесенный в дозе 5,6 *кг/га* весной на поле, очищенное от сорняков культивацией, токсичен в течение 2 месяцев. Л. Стонов

65465. **Новые химические вещества для предуборочного удаления листьев хлопчатника. К о р о л е в**

Л. И., **Войтехова В. А., Стонов Л. Д.**, Вестн. с.-х. науки, 1958, № 1, 82—91 (рез. англ., нем.)

Из испытанных 106 препаратов наиболее эффективно действовали *о*-, *п*- и трихлорфениловый эфиры, *о*- и *п*-толуидид, а также диметиламид монохлоруксусной к-ты, вызывающие в конц-ии 1 и 2% опадение листьев на 60—80%. Хорошими дефолиантами оказались дихлорфениловый, трихлорфениловый и пентахлорфениловый эфиры трихлоруксусной к-ты. 76% листьев опало при применении амида тиобензойной к-ты (2%). Активны в качестве дефолианта *о*-нитроанилид, анилид и *п*-толуидид бензойной к-ты. Аэрофлот бутиловый калиевый (К-соль дибутилдитиофосфорной к-ты) в конц-ии 2% и дозе 20 *кг/га* вызвал опадение 80% листьев (при 18% сухих и обожженных). Циклич. гидразид экзо-*цис*-3,6-эндоксогексагидрофталевой к-ты в конц-ии 1%, роданистая соль гидразина и роданистоводородная соль диметилгидразина обладали хорошим дефолиирующим действием. Мягкое дефолирующее действие оказывает 1%-ный р-р бензальазина.

Л. Стонов

65466. Гибберелловая кислота и рост культурных растений. Морган, Мис (Gibberellic acid and the growth of crop plants. Morgan D. G., Mees G. C.), J. Agric. Sci., 1958, 50, № 1, 49—59 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 63985.

65467. Гиббереллины. Хансен (Gibberelliner. En oversigt. Hansen Gunnar), Arch. pharmaci og chemi, 1958, 65, № 4, 113—116 (датск.; рез. англ.)

65468. Действие гибберелловой кислоты на прорастание ячменя. Моррис (Effect of gibberellic acid upon the germination of barley. Morris E. O.), Chemistry and Industry, 1958, № 4, 97 (англ.)

0,08%-ный р-р гибберелловой к-ты повышал энергию прорастания семян ячменя.

Л. Стонов

65469 К. Рекомендуемые общепринятые названия пестицидов (Recommended common names for pesticides. lst rev. London, Brit. Standards Instn, 1957, 31 pp., ill., 7 sh. 6 d.) (англ.)

65470 П. Оксибисфенилацетамиды. Шлезингер (Oxybis (phenylacetamides). Schlesinger Arthur H.), [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2769818, 6.11.56

N-замещ. α,α′-оксибисарилацетамиды (напр., α,α′-оксибис-N,N-диметил-, α,α′-оксибис-N-амил-N-фенил-4-метил, α,α′-оксибис-N-*трет*-додецил-3-нитро-, α,α′-оксибис-N,N-диаллил-4-хлор-, α,α′-оксибис-N-циклогексил-(I), α,α′-оксибис-N,N-дибензил-4-хлор-3-нитро-, α,α′-оксибис-N-4-бифенилил-4-этил-, α,α′-оксибис-N-2′-фенилэтил-2,3-диметил-, α,α′-оксибис-N-4′-толил-4-метил-, α,α′-оксибис-N,N-ди-2-бутенил-, α,α′-оксибис-N,N-дициклогексил-, α,α′-оксибис-N-4-*трет*-бутилфенил-(II), α,α′-оксибис-N-пропаргил-, α,α′-оксибис-N,N-*бис*-этилгексил-3,4-дихлор-, α,α′-оксибис-N,N-диамил-4-хлор-3- этилфенилацетамид), имеющие гербицидные, инсектицидные и фунгицидные свойства, готовят конденсацией галоидангидридов α-галоидарилуксусных к-т (напр., хлорангидриды α, 4-дихлор-, α-хлор-3-нитро-, α, 3,4-трихлор-, α-хлор-2,3-динитро-, α, 3-дихлор-4-нитро-, α-хлор-2-, α-хлор-3-метил-, α-хлор-4-метил-, α-хлор-3-изопропил-, α-хлор-4-*трет*-бутил-, α-хлор-4-*н*-амил-, α-хлор-2,3-диметил-, α, 3-дихлор-4-*н*-бутил, α-хлор-4-нитро-2-*н*-пропил-, α, 4-дихлор-2-метилфенилуксусной к-т и т. д.). с аминами (этил-, диметил-, метилэтил-, ди-*н*-пропил-, изобутил-, ди-*н*-амил-, этил-*н*-октил-, *н*-гексил-, дидодецил, бутил-*н*-децил-, диаллил-, (III), метилаллил-, ди-2-бутенил-, ди-1-додеценил-, дициклогексил-, циклопентил-, этилциклогексил-, бутил-4-метилциклопентиламин, анилин, 2-, 3- или 4-толуидины, 2,3-ксилидин, мезидин, дифенил-, фенилциклогексил-, фенилаллил-, α-нафтил-, 3-бифенилил, бензил-, фенетил-, 1-нафтилметил-, метилбензил-, 2-метоксиэтил-, *бис*-2-этоксиэтил-, бутил-2-пропоксиэтил-, *бис*-4(2′-этилгексилокси)-бутил-, циклогексил-2-метоксиэтил-, бензил-2-децилоксиметил-, 4-изоамилоксибутилаллил-, N,N-диметилэтиленди-, N,N-диамилпропилендиамин, N,N-дибутил-N′-этил-1,3-диаминопропан, фурфурил- (IV), дифурфуриламин, смешанные вторичные фурфуриламины, морфолин (V), пиперидин, пиррол, пирролидин). Р-цию конденсации проводят в водно-щел. среде (NaOH, KOH, LiOH, $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, Na_2CO_3, K_2CO_3 и т. д.) при т-рах от —20° до т-ры кипения реакционной смеси, в р-рителях или без них. Примеры. α,α′-оксибис-N,N-диаллилфенилацетамид (VI) получают взаимодействием 19,4 *г* III в 150 *мл* CCl_4 с 39,8 *г* хлорангидрида α-хлорфенилуксусной к-ты (VII) в присутствии 42 *мл* 20%-ного р-ра NaOH при т-ре < —10°. Выход 46 *г*. Т. кип. 192—198°/28 *мм*, $n^{25}D$ 1,5350. Аналогично получают α,α′-оксибис-N фурфурилфенилацетамид (VIII), т. пл. 99—100°, α,α′-оксибис-N-3-метоксипропилфенилацетамид (IX), выход 73%, т. кип. 167—173°/3 *мм*, $n^{25}D$ 1,5257, α,α′-оксибис-N-3-диэтиламинопропилфенилацетамид (X), т. кип. 185—192°/ /3 *мм*, $n^{25}D$ 1,5182, α,α′-оксибис-N-фенилацетоморфолид, выход 67%, т. пл. 70—71° **I**, т. пл. 139—148°, α,α′-оксибис-N,N-диизобутилфенилацетамид (XI), выход 74%, т кип. 152—157°/3 *мм*, $n^{25}D$ 1,5042 и **III** т. пл. 116—117°. **VI** в конц-ии 1,0% полностью уничтожает *Oncepeltus*, а в конц-ии 0,1% подавляет рост *M. pyogenes* var. *aureus*. **IX** в конц-ии 0,2% эффективен против двупятнистого клеща. **X** (0,2%) очень эффективен против личинок мексиканского фасолевого жука. **Г** (0,0001%) фунгициден для *Stemphyllium sarcinaeform*. **XI** (0.5%) уничтожает широколиственные растения.

К. Бокарев

65471 П. Новые инсектицидные препараты. Жюлия (Nouveaux composés insecticides. Julia Marc) [Institut National de la Recherche Agronomique]. Франц. пат. 1132982, 19.03.57

Инсектицидные препараты в качестве действующего начала содержат эфиры арилоксиуксусных к-т, одно- или двузамещенных в α-положении, в частности этиловые эфиры следующих замещ. α-феноксиизомасляных к-т (в скобках указаны, т. кип. в °С/*мм*): *о*-хлор (152/18); *м*-хлор (154/18); *п*-хлор (I) (138/10); *п*-фтор (134/10); *п*-бром (164/10); *п*-йод (138/10); *п*-метокси (139/4); *п*-нитро (135/0,15); 2,4-дихлор (125/2); 2,4,5-трихлор (116/0,25); 2,4,6-трихлор (123/0,3); пентахлор (т. пл. 69—70°) и *п*-хлорфеноксиизобутираты: метил (138/18); *н*-пропил (157/11); *н*-бутил (165/12); *н*-амил (179/12); *н*-гексил (127/0,4); *н*-гептил (147/0,5); *н*-октил (150/0,5); *н*-децил (165/0,1); *н*-додецил (190/0,3); *н*-тетрадецил (195—197/0,4); *н*-гексадецил (217—220/0,4); фенил (199/0,5); *п*-хлорфенил (175/0,5); бензил (132/0,3); *п*-хлорбензил (180/0,5); аллил (97/0,3); 3-хлорбутен-2-ил (126/0,05); циклопентил (141/0,5); циклогексил (132/0,2); бензгидрил (т. пл. 110°); хлоргидрат диэтиламиноэтила (т. пл. 154°). Указанные эфиры получают конденсацией соответствующих фенолятов щел. металлов с эфирами α-галоидизомасляных к-т в присутствии органич. р-рителей. Пример. 1. К суспензии 17,2 *г* Na в 300 *мл* толуола прибавляют 96 *г* *п*-хлорфенола, смесь кипятят при перемешивании 5 час., прибавляют р-р 146 *г* этил-α-бромизобутирата, вновь кипятят 6 час., после охлаждения выливают в воду и после обычной обработки выделяют 123 *г* **I**, т. кип. 145—148°/14 *мм*. Гидролизом получают соответствующую к-ту, т. пл. 116—117° (из водн. CH_3COOH), действием $SOCl_2$ из к-ты получают хлорангидрид, т. кип. 125—135°/12 *мм*. 2) К р-ру C_2H_5ONa (из 0,57 *г* Na и 25 *мл* абс. C_2H_5OH) прибавляют 3,2 *п*-хлорфенола, а затем 7,2 этилового эфира α-бром-*п*-хлорфенилуксусной к-ты, смесь кипятят 2 часа, выливают в воду и выделяют 3,65 *г* этилового эфира α-*п*-хлорфенил-*п*′-хлорфеноксиуксусной к-ты, т. кип. 165—167°/0,2 *мм*, т. пл. 52° (из петр. эф.). Соответствую-

ная к-та получена гидролизом эфира, т. пл. 135° (бзл.+ + петр. эф.). Аналогично получают этиловый эфир α-фенил-*n*-хлорфеноксиуксусной к-ты, т. кип. 141°/0,2 *мм*, т. пл. соответствующей к-ты 160° К. Герцфельд

65472 П. **Активирующие добавки к пестицидам** (Perfectionnements apportés aux insecticides, fongicides, etc.) [Soc. d'Études et de Recherches Techniques]. Франц. пат. 1131217, 19.02.57

Жидкий полисилоксан (ЖП) в смеси с порошком пиретрума обладает инсектицидным и синэргетич. действием и вследствие своей гидрофобности защищает распыленный препарат от смывания дождем. Рекомендуется добавка ЖП к другим инсектицидам, а также к фунгицидам. К. Герцфельд

65473 П. **Средство для уничтожения тлей. Капусцинский, Собеская** (Środek mszycobójczy. Kapuściński Władysław, Sobieska Zofia) [Centralne Laboratorium Chemiczne. Spółdzielnia Pracy]. Польск. пат. 38063, 25.11.55

В состав препарата входит табачный экстракт (ТЭ); в качестве экстрагирующей жидкости применена коровья или свиная желчь. Небольшие добавки ксилола повышают токсич. действие ТЭ. Новый инсектицид — в-во коричнего цвета, растворяется в воде, образуя прозрачные р-ры. Примерный состав препарата (в вес. %): ТЭ 80, смесь ксилолов 10, серое мыло 10. С. Я.

65474 П. **Препарат, содержащий порошкообразный краситель, и применение его для обработки больных растений** (Procédé et produits pour le traitement des maladies des plantes par poudres de colorants) [Etablissements & Labs Georges Truffaut, Isaak Pastac]. Франц. пат. 1136992, 22.05.57

Фунгицид, применяемый путем опыливания или опрыскивания, состоит из порошка органич. красителя и смачивателя. Пример. 100 *г* четвертичного основания NH_4, полученного обработкой $(CH_3)_2SO_4$ диэтиламиноэтиламида олеиновой к-ты, смешивают при 50° с 400 *г* инфузорной земли, не содержащей карбонатов, и добавляют хлоргидрат диаминоазотолуола. Суспензия этого продукта в 100 *л* воды уничтожает *Oïdium Tuckeri*. Приведены также примеры применения: тетраметилдиаминодифенилкетона, гексаметилтриаминотрифенилметила, тетраметилдиаминокарбоксифенилксантония, тетраметилдиаминоакридиния, оксиаминоазотолуола, толуидиназофенилендиамина. К. Герцфельд

65475 П. **Фунгицидные препараты. Болль** (Produits fongicides. Bolle Jean-Charles) [Pechiney (Cie de Produits Chimiques et Electrométallurgiques)]. Франц. пат. 1130117, 31.01.57

Фунгицидное комплексное соединение, в котором металл имеет координационное число (КЧ) 4 или 6, имеет вид: 1) сверхкомплекса, полученного полным или частичным насыщением координационных связей (КС) атома металла внутрикомплексного соединения, или 2) комплекса, полученного насыщением свободных КС металла, молекулами, имеющими атомы — доноры электронов, и свойства, повышающие фунгицидность комплекса, или 3) комплекса или сверхкомплекса, в котором КС максимально насыщены полиаминами, полиамидами, полисульфидами и т. п., молекула которых может быть присоединена несколькими КС к нескольким атомам металла, образуя продукты поликонденсации, что дает в-во, легко диспергируемое и обладающее высокой адгезией. Описанные продукты получают взаимодействием соли металла и соли радикала, вступающих в комплекс, и молекул, присоединенных КС, в водно-спирт. р-ре, на холоду, в случае необходимости в присутствии комплексообразующих ионов, напр. перхлоратов, в условиях, допускающих максим. насыщение КС металла и позволяющих избегнуть введения ионов в координационную сферу. Сверхкомплексом названо внутрикомплексное соединение с атомами металла, КЧ которых повышено введением молекул с атомами — донорами электронов. Пример. Смесь монометилдитиокарбамата Na и N-лаурилэтилендиамина осаждают в водно-спир. р-ре ацетатом Zn; полученный продукт в 5 раз активнее $(CH_3NHCSS)Zn$. К. Г.

65476 П. **Эфиры анилидов малеиновой кислоты. Лиджетт, Вулф, Клоссон** (N-phenyl maleamic esterc. Ligett Waldo B., Wolf Calvin N., Closson Rez D.) [Ethyl Corp.]. Пат. США 2779704, 29.01.57

Алкильные эфиры замещ. анилидов малеиновой к-ты (I — к-та), обладающие фунгицидным действием, имеют общую ф-лу $R'_2C_6H_5{-}_n$ $NHCOCX = CYCOOR$, где R — алкил (особенно от CH_3 до C_8H_{17}—), аралкил, алкенил (R — могут быть замещены галоидами, серу- и кислородсодержащими группами); Х и У — Н, галоид, сульфгидрильная, амино-, замещенная амино-, нитро- или нитрозогруппы, R' — алкил, аралкил, алкенил, арил, алкарил, галоид, особенно Cl или Br, группы, содержащие: серу (SH, CCl_3S), азот (амино-, алкиламино-, ариламино-, нитро-, нитрозо- или аминометил-группы), или кислород (окси-, алкокси-, арилоксигруппы), n = 1—5 (при $n > 1$ заместители фенильной группы могут быть различными). *n*-Хлоранилид I (II) (т. пл. 191—192°) получают с 94%-ным выходом прибавлением р-ра 134 ч. *n*-хлоранилина в 400 ч. C_6H_6 к перемешиваемому р-ру 98 ч. малеинового ангидрида в 160 ч. C_6H_6 при т-ре 20—25° с последующим перемешиванием в течение 10—15 мин. Метиловый эфир *n*-хлоранилида I (III) готовят кипячением смеси 100 ч. II, 500 ч. CH_3OH и 10 ч. моногидрата *n*-толуолсульфокислоты в течение 20 час. Выход 68%, т. пл. 101—102° (из CH_3OH). Аналогично синтезируют пропиловый, *н*-бутиловый, изобутиловый и *н*-амиловый эфиры *n*-хлоранилида I, *o*-дифениламид I (выход 95,5%, т. пл. 166—166,5°) и его метиловый (IV) (выход 86%, т. пл. 137—138°), изопропиловый, бутиловый и амиловый эфиры, *n*-дифениламид I (выход 95,5%, т. пл. 221—223°) и его метиловый эфир (V) (т. пл. 114—115°), метиловые эфиры *n*-ацет- (т. пл. 135—135,7°), *n*-циан- (т. пл. 115,5—116,5°), 2,5-дихлоранилида I (т. пл. 117,3—117,9°), *n*-нитрофениланилида цитраконовой к-ты (VI) (т. пл. 144—145°), *n*-нитрофениланилида α-хлормалеиновой к-ты (VII) (выход 95%, т. пл. 170—171°), этиловый, изопропиловый и *н*-пропиловый эфиры *n*-нитрофениланилида α-хлормалеиновой к-ты и 2,5-дихлоранилид α-хлормалеиновой к-ты (выход 85%, т. пл. 134—136°). Бутиловый эфир последней к-ты приготовлен обработкой ее Ag-соли C_4H_9J. Аналогично упомянутым выше эфирам можно синтезировать также эфиры *o*-толуидина β- и *n*-аминоанилида α-хлормалеиновой к-ты, *n*-дифениламида α,β-диброммалеиновой к-ты, *o*-дифениламида α-аминомалеиновой к-ты, *n*-нитроанилида α-диметиламиномалеиновой к-ты, *n*-хлоранилида α-сульгидрилмалеиновой к-ты, *o*-трихлорметилтиоанилида α-нитрозо-β-хлормалеиновой к-ты, *м*-этиланилида α-нитромалеиновой к-ты, 2,4,5-трихлоранилида I, 2-нитро-4-оксианилида α-хлормалеиновой к-ты, *n*-броманилида α,β-дихлормалеиновой к-ты, *o*-этиланилида α-сульфгидрилмалеиновой к-ты и *n*-дифениламида цитраконовой к-ты и других аналогичных к-т. Предлагаемые эфиры можно применять обычными способами как фунгициды и средства защиты от заражения грибками. Сами к-ты или их соли в 100—10 000 раз менее активны, чем эфиры. Приведены данные о фунгицидной активности соединений (перечислены в-во, миним. конц-ии (в %) в-в, подавляющие развитие 50% спор *Alternaria oleracea* и *Sclerotinia fructicola)*. **III**, 0,00001, 0,00001; **IV**, 0,00001, 0,000001; **VI**, 0,001, 0,001; **VII**, 0,0001, 0,0001 и метиловый эфир *n*-нитроанилида I (VIII). 0,2%-ные р-ры IV, VI—VIII обеспечивают 75—100%-ную защиту томатов от поражения

грибковыми заболеваниями. В-ва в указанных концн-циях не токсичны для растений. К. Бокарев

65477 П. Способ борьбы с грибами. Дост (Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen. Dost Nicolaas) [N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Пат. ФРГ 964450, 23.05.57

В качестве фунгицидов применяют соли арилнитрозосоединений (N-метил-, N,N-диметил-(**I**), N-*н*-октил-N-этил-, N-циклогексил-N-этил-, N-фенил-, N,N-дифенилнитрозоанилин) общей ф-лы *о*-, *м*- или *п*-NOArNR′R″, где R′ и R″ — H или углеводородный радикал, содержащий ⩽16 атомов C (лучше ⩽10 атомов C), с HCl или фосфорными к-тами, особенно с H_3PO_4. Фунгицидные препараты готовят обычными способами, можно добавлять другие фунгициды и инсектициды. Применяют в конц-ии 0,05—2%, лучше 0,1—0,5%. H_3PO_4 (соль) N,N диметил-*п*-нитрозоанилина (**II**) готовят смешением и перемешиванием р-ров 100 *г* **I** в 500 *мл* ацетона и 73 *г* 89%-ной H_3PO_4 в 50 *мл* ацетона. Осадок **II** отфильтровывают и промывают ацетоном. Выход 154 *г*. **II** хорошо растворима в воде. Опрыскивание 0,3%-ным р-ром **II** уничтожает 100% *Phytophthora infestans* на томатах. 0,5%-ный р-р **II** подавляет 90% *Uromyces appendiculatus* на бобах, превышая по активности хлорокись Cu (**III**) и дитан (**IV**). 0,4%-ный р-р **I** уменьшает заболевание картофеля *Phytophthora* до 3,5% против 13% в контроле. H_3PO_4 (соль) N-этил-N-циклогексил-*п*-нитрозоанилина также эффективный фунгицид. Ацетат N-метилнитрозоанилина превосходит по активности **III** и **IV**. К. Бокарев

65478 П. Способ получения новых эфиров и тиоэфиров фенолов. Метивы, Беш (Verfahren zur Herstellung von neuen Phenoläthern und-thioäthern. Métivier Jean, Boesch Roger) [Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc]. Пат. ГДР 13727, 9.09.57

Соединения ф-лы $XCH = C(RO)C(O)CH = CCH_2$ Y Ar (**I**), где R — алкил с 1—4 атомами C, X — O, NH или NR′(R′ — CH_3, C_2H_5), Y — O или S, Ar — фенил или нафтил, замещ. CH_3, C_2H_5, CH_3O, C_2H_5O, NO_2, CH_2OH или галоидом, получают конденсацией HYAr с соединениями ф-лы $XCH = C(RO)C(O)CH = CCH_2Z$ (**II**), где Z — галоид, OSO_2OR'' или SO_2OR'' (R″ — алкил или арил) в присутствии алкоголятов или карбонатов щел. металлов или алкилированием **I** (R = H). **I** (X = NH или NR′) получают взаимодействием **I** (X — O) с NH_3 или NH_2R. К 17,4 *г* 2-хлорметил-5-метоксипирона-4 (**III**) в 150 *мл* спирта прибавляют 13,1 *г* 4-хлорфенола (**IV**) в 47,6 *мл* 18%-ного этилата К. Реакционную смесь кипятят 2 часа и после обычной обработки получают 12,1 *г* 2-(4′-хлорфеноксиметил)-5-метоксипирона-4 (**V**), т. пл. 128° (из 60%-ного сп.). Аналогично получают (здесь и далее в скобках указаны т. пл. в °C и р-ритель, взятый для перекристаллизации): 2-(2′,4′-дихлорфеноксиметил)-(**VI**), (128, 60%-ный сп.), 2-(2′,4′,6′-трихлорфеноксиметил)-, (114, сп.), 2-(2′-метил-6′-хлорфеноксиметил)-(**VII**), (74, 60%-ный сп.) и 2-(4-хлорфенилмеркаптометил)-5-метоксипироны-4 (101, 60%-ный сп.). К суспензии 13,8 *г* K_2CO_3 и 0,75 *г* NaJ в 150 *мл* ацетона прибавляют 8,7 *г* **III** и 7,7 *г* **IV**, после 4 час. кипячения и фильтрации в горячем состоянии получают 10,8 *г* **V**. Аналогично получают **VI**, **VII**, 2-феноксиметил-5-метоксипирон-4 (126, сп.) и его производные: 2′-метил-4′-хлор-(113,5, 60%-ный сп.), пентахлор-(176—178, бзл.), 2′-хлор-(113, CH_3OH), 3′-метил-(79—80, сп.), 4′-метил-(108, CH_3OH), 2′,4′-диметил-(92,5—93, CH_3OH), 2′,5′-диметил-(92,5—93, 60%-ный CH_3OH), 3′,4′-диметил-(122, сп.), 3′,5′-диметил-(57—58, сп.), 3′5′-диметил-4′-хлор-(148, сп.), 2′-нитро-(157—157,5, сп.), 4′-нитро-(149,5—150, сп.), 2′-метил-(115, сп.), 4′-циклогексил-(146, сп.), 4′-изопропил-(97, сп.), 3′-хлор-(80, CH_3OH), 2′,3′-диметил-(118, сп.), 2′,6′-диметил-(87—88, водн. ацетон), 2′,4′,6′-триметил-(103—103,5, сп.), 3′-метил-4′-хлор-(112, сп.), 2′-хлор-4′-метил-(122, сп.), 2′-метил-4′,6′-дихлор-(122, сп.), 2′,6′-дихлор-4′-метил-(114, сп.), 2′,4-дихлор-6′-оксиметил-(140, сп.), 2′,4′-диметил-6′-хлор-(102, сп.), 2-хлор-4′,6′-диоксиметил-(119—120, 50%-ный сп.), 2′,6′-диоксиметил-4′-хлор-(140, сп.), 2′,6′-диоксиметил-4′-метил-(136, сп.), 2′,5′-диметил-4′-оксиметил-(148, сп.), 3′,4′-диметил-6′-оксиметил-(147, сп.), 2′-оксиметил-(112, сп.), 2-оксиметил-4′-метил-(127—127,5, сп.), 2′-метокси-4′-метил-(81, сп.), 2′-метокси-5′-метил-(124, сп.), 2′-метокси-6′-метил-(100 — 101, сп.) и 3-метокси-(75, сп.); 2-β-нафтокси-5-метоксипирон-4 (168, сп.) и 2-(2′-оксиметилфеноксиметил)-5-этоксипирон-4 (139, сп.). Смесь 16,3 *г* 2,4-дихлорфенола, 13,8 *г* K_2CO_3, 31,8 *г* 2-оксиметил-5-метоксипирон-4-*п*-толуолсульфоната и 200 *мл* ацетона перемешивают 1,5 час. и затем кипятят 0,5 час. После обычной обработки выделяют 19,5 *г* **VI**. 11,3 *г* **V** нагревают в запаянной трубке с 60 *мл* р-ра аммиака (*d* 0,92) 2—3 час. при 99°. Получают 10,9 *г* 2-(4′-хлорфеноксиметил)-5-метоксипиридона-4 (188, сп.), хлоргидрат (191—192, сп.). Аналогично **VII** превращают в 2-(2′-метил-6-хлорфеноксиметил)-5-метоксипиридон-4 (156—157, 40%-ный сп.). **I** активны в качестве регуляторов роста растений и системных фунгицидов против антракноза бобов *Colletotrichum lindemuthianum* и мучнистой росы винограда *Plasmopora viticola*. А. Грапов

65479 П. Регуляторы роста растений. Блок, Гофман (Plant growth regulating compositions. Bloch Herman S., Hoffman Alfred E.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2782111, 19.02.57

Гербицидные препараты представляют собой 0,02—10%-ные р-ры галоидарилоксиалкилмонокарбоновых к-т (или их солей, эфиров, амидов, тиоамидов и нитрилов) в алкилбензолах (9—13 атомов C). Так, 1,93%-ный р-р бутоксиэтилового эфира 2,4-Д в метилнафталине при норме расхода 210 *л/га* на 5-й день после обработки вызывает полное уничтожение клевера, одуванчика, подорожника и др. В. Лившиц

65480 П. Соединения тритиана с сульфенилхлоридами. Бирум (Trithianylium sulfenyl chlorides. Birum Gail H.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2774707, 18.12.56

Продукты взаимодействия 1 моля тритиана (**I**) с 1, 2 или 3 молями сульфенилхлорида (СХ) ф-лы: RSCl, где R—C_1—C_8-углеводородные радикалы, не имеющие ненасыщ. связей неароматич. характера и содержащие в качестве заместителя ⩾1 атома галоида или нитрогруппу, имеют гербицидные, инсектицидные и фунгицидные свойства. Примерами СХ являются: 2-, 3- или 4-хлор-(**II**), 2,3-, 3,4-, и 2,4-дибром-, 2-, 3-, и 4-фтор-, 2-, 3-, и 4-иод-, пентахлор-, 2-хлор-4-этил-, 3-хлор-4-пропилбензолсульфенилхлорид, трихлор-*о*-ксилолсульфенилхлорид, перхлорметилмеркаптан (**III**), дихлорметан-2-хлорциклогексан-, 2-иодэтан-, 2-хлорэтан-, 2-, 3- и 4-нитробензол (**IV**), 2-нитро-4-метил-, 2,4-динитро-3-этил-, 2-нитро-3,4-диэтилбензолсульфенилхлорид, 2-нитропропансульфенилхлорид и т. д. Условия р-ции зависят от свойств реагирующих в-в. В качестве пестицидов в-ва применяют в виде дустов или лучше эмульсий. Примеры. 1. Аддукт **I** и **III** получают прибавлением за 10 мин. при т-ре ∼20° 75 *г* **III** к 27,7 *г* **I** с последующим нагреванием при 50° до растворения **I** и при 55—60° в течение 2 час. 30,3 *г* непрореагировавшего **III** (т. кип. до 27°/0,3 *мм*) и в-ва, кипящие <110°/0,3 *мм* отгоняют в вакууме. Остаток аддукта (67,7 *г*) имеет $n^{25}D$ 1,6315, d_4^{20} 1,619 и содержит 32,30% S и 46,97% Cl. 2. Аддукт **I** и **III**, содержащий 1,65 моля **III** на 1 моль **I**, готовят нагреванием при 130—135° смеси 27 *г* **I** и 112 *г* **III**. При разгонке в вакууме получают 46,5 *г* **III** и 63 *г* аддукта $n^{25}D$ 1,6242, d_4^{20} 1,687,

содержит 33,13% S и 53,91% Cl. 3. Аддукт **I** и **III** ($n^{25}D$ 1,6352, содержащий 35,71% S и 52,29% Cl), получают нагреванием 69,1 *г* **I** и 186 *г* **III** при т-ре 130—135°. 4. Аддукт **I** и хлорметилсульфенилхлорида (**V**) синтезируют из смеси 46 *г* **I** и **V** при 25—30° с последующим нагреванием при 112°. Выход 86,5 *г*. Необходимое кол-во **V** готовят обработкой 96 *г* метилдисульфида 135 *г* SO_2Cl_2 при т-ре от —30 до —40° в течение 20 мин., после чего смесь медленно нагревают до 1° и в течение 0,8 часа медленно прибавляют 270 *г* SO_2Cl_2 при т-ре от —2° до —1°. Затем смеси дают нагреться до 10° в течение ? час. и ставят на ночь при т-ре ~ 20°. 5. Аддукт **I** и **II** готовят кипячением смеси 20,7 *г* **I** с р-ром 53,7 *г* **II** в 500 *мл* C_6H_6 в течение 1,5 час. Выход аддукта 72 *г*, $n^{25}D$ 1,6591; содержит 37,55% C, 3,03% H и 24,96% Cl. 6. Аддукт 1 моля **I** и 3 молей **II** выделяют после нагревания смеси 27,6 *г* **I**, 107,4 *г* **II** и 150 *мл* толуола при 105—120° в течение 2,5 час.; выход 119,2 *г*, содержит 27,90% Cl и 29,39% S. 7. Аддукт **I** и **IV** получают кипячением смеси 20,7 *г* **I**, 57,0 *г* **IV** и 200 *мл* C_6H_6 в течение 4,5 час. Выход 77,3 *г*. Все полученные аддукты представляют собой вязкие жидкости. 1%- и 0,3%-ные эмульсии аддукта **I** и **II** уничтожают кукурузу и сильно угнетают бобы. При этом оба вида растений теряют листья. В конц-ии 1 ч.: 10 000 ч. агара этот аддукт подавляет рост *Micrococcus pyogenes* var *aureus* и *Salmonella typhosa* и в конц-иях 1 : 1000 и 1 : 10 000 подавляет рост *Aspergillus niger*. В конц-иях 0,1% и 1,0% он уничтожает 100% *Tribolium confusium* и *Oncepeltus fasciatus*. Аддукт **I** и **IV** в конц-ии 0,2% убивает 100% двупятнистых клещей на бобах. Хорошая остаточная токсичность отмечена через 7 дней. К. Бокарев

См. также: Родентициды: токсикология 25619Бх. Инсектициды: произ-во 65294, 65319, 65321; токсикология 25527Бх, 25617Бх. Бактерициды и фунгициды: произ-во 65302; фунгицидный антибиотик 24654Бх; антибиотики в с/х; бактерицидные пластмассы 66101; предохранение пищевых продуктов 65965, 65966

ДУШИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ЭФИРНЫЕ МАСЛА. ПАРФЮМЕРИЯ И КОСМЕТИКА

Редактор *В. Н. Белов*

65481. **Пахучие растения французских владений в Индийском океане. Гондран** (Les plantes à parfum de l'Union française (Océan indien). Gondran Jean), France et parfums, 1957, **1**, № 1, 35—40 (франц.; рез. англ., исп., порт).

История создания плантаций гвоздики, герани, ветиверии, иланг-иланга, цитронеллы, лемонграсса, корицы, ванили, розовой герани, базилика, пальмарозы, пачули, пряной мяты, туберозы, лимонной мяты, жасмина, розы, миндаля и горького померанца на Мадагаскаре, Сейшельских и Реюньонских островах и в других французских владениях в Индийском океане. Статистич. данные о годовом произ-ве некоторых эфирных и экстрактовых масел. С. Кустова

65482. **Грасс как мировой центр производства сырья для парфюмерии. Леруж** (Grasse, centre mondial de production des matières premières pour parfumerie. Lerouge Pierre), France et partums, 1957, **1**, № 1, 11—23 (франц.; рез. англ., исп., порт.)

Дан историч. обзор развития современного состояния, организации и значения на мировом рынке пром-сти эфирных масел в районе Грасса. Указано на особо благоприятные климатич. условия Грасса для развития этой отрасли пром-сти. Основные эфиромасличные растения, культивируемые в Грассе: жасмин, роза, померанец, тубероза, мускатный шалфей, лавровишня, нарцисс, мимоза, фиалка (пармская и виктория), тмин, мята, розмарин, майоран и др. Приведен краткий обзор методов получения эфирных масел (перегонка с водяным паром, экстракция, анфлераж и другие методы), применяемых в парфюмерной и пищевой промсти; описано приготовление для последней соков, экстрактов и концентратов из ягод и плодов. Кратко указано на развитие за последнее время произ-ва в Грассе синтетич. душистых в-в на базе природного сырья. Е. Смольянинова

65483. **Тайваньское цитронелловое масло. Е Пин-юань** (Formosa (Taiwan)-Citronellöl. Yeh Ping Yuan), Riechstoffe und Aromen, 1958, **8**, № 3, 65—66 (нем.)

Указывается, что на Тайване сосредоточено > 80% мирового произ-ва цитронеллового эфирного масла (М). Урожай убирается 3 раз в год (50% в сентябре, 30% в июне, а остальное — в ноябре). Произ-во М составляет в среднем 60 *кг* с 1 *га* в год. Обычно из 400 *кг* травы получают 10 *кг* М. Приведена таблица ежегодного вывоза М. С. Вирезуб

65484. **Индийское мандариновое масло, его физико-химические свойства и будущее. Лал, Прутхи** (Indian mandarin oils, their physicochemical composition and future scope. Lal Girdhari, Pruthi J. S.), Indian Food Packer, 1957, **11**, № 8, 8—12 (англ.)

Обзор. Библ. 31 назв. Н. Л.

65485. **Качественное и количественное определение эфирных масел. 1. Разделение эфирных масел хроматографией на бумаге. Кондо** (Kondo Sachio), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, **77**, № 6, 694—696 (японск.; рез. англ.)

Фильтровальную бумагу для придания ей водоотталкивающих свойств погружают в 1%-ный р-р полиэтилена (мол. в. 4000—6000 и 21 000) в толуоле и сушат при ~90°. Эту бумагу успешно используют для хроматографии компонентов эфирных масел. По резюме автора

65486. **Ультрафиолетовые спектры поглощения продуктов, полученных из эфирного масла лимона. Риганезис** (L'analisi spettrofotometrica nella valutazione della qualitá dell'essenza di limone. Riganesis Michele D.), Riv. ital. essenze profumi, paiante offic., olii veget., saponi, 1956, **38**, № 1, 36—37 (итал.)

Изучены УФ-спектры спирт. р-ров остатков, полученных при испарении 8 образцов эфирного масла (данные приведены в табл.). Кривые поглощения имеют максимумы при 314 и 249 *мμ*, минимумы при 280 и 237 *мμ* и точки перегиба при 265, 258 и 243 *мμ*. Н. Любошиц

65487. **Анализ производных кумарина в эфирном масле лимона путем распределения между твердой и жидкой фазами. Стэнли, Ваннир** (Analysis of coumarin compounds in citrus oils by liquid-solid partition. Stanley W. L., Vannier S. H.), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1957, **40**, № 2, 582—588 (англ.)

Производные кумарина в эфирном масле лимона разделяли на полосках фильтровальной бумаги, покрытых SiO_2, используя смесь эфира и петр. эфира (1 : 4) в качестве р-рителя. Для разделения достаточно 0,05 *мл* масла. Пятна отдельных в-в проявляют в УФ-свете. После идентификации отдельные пятна элюируют с бумаги и снимают УФ-спектр. Обнаружено 7 отдельных компонентов. Описанным методом можно обнаружить примесь масел других цитрусовых в масле лимона. А. Верещагин

65488. **Лактоны как душистые вещества. Сакагути**, Корё, 1956, № 40, 32—42 (японск.)

Обзор. Библ. 102 назв. Н. Л.

65489. **Основные компоненты парфюмерных композиций. Новая серия: Природные продукты: 5. Семейст-**

во маковых. 7. Семейство дымянковых. 8. Семейство крестоцветных. 9. Семейство резедовых. 10. Семейство ладанниковых и ладанник. 11. Семейство росянка. 12. Семейство фиалковых. 13. Семейство ирисовых. Маурер (The essentials of perfume compounding. New series: the natural products. 5. The Papaveraceae. 7. The Fumariaceae. 8. The cruciferae. 9. The Resedaceae. 10. Labdanum and Cistaceae. 11. The Droseraceae. 12. The Violaceae. 13. The Iridaceae. Maurer E. S.), Soap. Perfum. and Cosmetics, 1955, **28**, № 12, 1407—1410; 1956, **29**, № 2, 208—211; № 3, 336—338; № 7, 805—807; № 9, 1038, 1040, 1042, 1044; 1957, **30**, № 1, 90—93 (англ.)

Часть 4 см. РЖХим, 1956, 52386.

65490. Применение терпенов в парфюмерной промышленности. Дюлу (Emploi des terpènes en chimie des parfums. Dulou Raymond), France et parfums, 1957, **1**, № 1, 26—29, 34 (франц.; рез. англ., исп., порт.)

Выделение терпеновых и сесквитерпеновых углеводородов и их кислородных производных из эфирных масел; возможности применения этих углеводородов и их производных в синтезе душистых в-в.

С. Кустова

65491. Новые материалы для парфюмерии. Фабер (Artige oder abartige Parfümerie. Faber), Parfüm. und Kosmetik, 1957, **38**, № 10, 561—562; № 11, 625—626; № 12, 683—685; 1958, **39**, № 2, 65—67; № 3, 133—134 (нем.)

Рекомендуется применение в косметич. средствах для бритья, для отдушивания мыл, пудр, кремов, зубных паст, полосканий рта и т. д. эфирных масел семян укропа, смолы элеми (с добавкой в качестве фиксатора очищ. смолы элеми), листьев лавра (обладает дезинфицирующими свойствами и может применяться для дезодорирования помещений), семян моркови; кудрявой мяты и др. Приводится свыше 30 рецептур. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 15613.

Е. Шепеленкова

65492. Эмульгирование и солюбилизация. Исэмура (Isemura Toshizo), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1955, **58**, № 11, 815—820 (японск.)

Обзор. Библ. 50 назв. Н. Л.

65493. Косметические препараты с эфирами себациновой кислоты. Рюмеле (Kosmetische Präparate mit Dekandisäureester. Ruemele T.), Seifen-Öle-Fette Wachse, 1958, **84**, № 5, 121—122 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Приведены примеры использования эфиров себациновой к-ты (I к-та) в косметич. препаратах. Эфиры I обладают диспергирующими свойствами, ускоряют проникновение в кожу других в-в, хорошо растворяют жиры, масла и красители (напр., эозин). Этиловый эфир I (II), т. кип. 309°, *d* 0,964, имеет приятный фруктовый запах и применяется в качестве фиксатора. В приведенных ниже рецептах II комбинируют с эфирами других жирных к-т в соотношении 1 : 2. Впитывающийся крем (в %): стеариновая к-та (III) 22,0, эфиры 3,0, щелочь 1,2 глицерин (IV) 8,0, вода 65,8; основной крем: моностеарат глицерина 8, анионогенный самоэмульгирующийся воск 13, ланолин (V) 1, эфиры 6, IV 8, вода 64; крем для рук: III 5,0, минер. масло 2,5, цетиловый спирт (VI) 1,0, эфиры 15,0, щелочь (или триэтаноламин) 1,2, IV 5,0, вода 70,3. Питательный крем: смесь пчелиного воска и спермацета (3 : 1) 15,0, VI 2,0, холестерин 0,5, V 10,0, растительное масло 15,0, эфиры 18, бура 1,0, вода 38,5. II применяют в косметике для укрепления волос и придания им блеска. II входят также в состав губных помад и фармацевтич. препаратов (цинковая и серные мази).

М. Каплун

65494. Всасывание кожей применяемых в дерматологии и косметике основ и растворителей. Валлет (Das Hautdurchdringungsvermögen von in Dermatologie und Kosmetik verwendeten Grundmassen und Vehikeln. Valette G.), Kosmetik-Parfum-Drogen Rundschau, 1957, **4**, № 3—4, 33—35 (нем.)

Изучено всасывание (В) кожей эфирных масел, летучих органич. жидкостей, нормальных алифатич. углеводородов $C_6 — C_{18}$, производных бензола, циклич. соединений, терпенов, алифатич. спиртов, этиловых эфиров и ацетатов. Показано, что из эфирных масел максим. скоростью В в кожу обладают терпентинное, тимиановое и эвкалиптовое масла. Низшие алифатич. углеводороды впитываются быстрее высших, причем для ряда $C_6 — C_9$ не обнаружено заметной разницы. В уменьшается пропорционально мол. весу. В ряду ароматич. углеводородв не наблюдается заметной разницы в отношении В. Толуол абсорбируется несколько быстрее бензола, изопропилбензол и *n*-кумол — легче бензола и толуола. Для циклич. и гидроциклич. углеводородов благоприятное влияние на В оказывают метильные и изопропильные заместители в ядре. Из изученных терпенов (мирцен, аллооцимен, лимонен, фелландрен, пинен) все, особенно мирцен и пинен, хорошо абсорбируются кожей. В ряду первичных насыщ. алифатич. спиртов В наблюдается, начиная с C_5, затем растет до C_7 с дальнейшим уменьшением. Спирты ароматич. ряда практически не всасываются. В ряду этиловых эфиров лучше всасывается этиловый эфир изовалериановой к-ты. Метиловые эфиры ароматич. к-т, бензоаты, салицилаты, метилфенилацетат абсорбируются медленнее по сравнению с аналогичными алифатич. спиртами. Изучено также влияние вязкости, поверхностного натяжения, растворимости (в стеариновой к-те, воде, холестерине) и капиллярно-активных свойств на В. Способность растворения в стеариновой к-те благоприятно влияет на В. Аналогично увеличению растворимости в жирах с увеличением мол. веса в ряду углеводородов в той же степени растет и вязкость, которая в свою очередь неблагоприятно влияет на В. Этим объясняется наличие максимумов абсорбции для ряда $C_6 — C_8$.

А. Войцеховская

65495. Контактная экзема, вызываемая мазями или мазевыми основами. Фридерих (Kontaktekzeme durch Salben und Salbengrundlagen. Friederich H. C.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1957, **59**, № 8, 611—612 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Указаны случаи заболевания экземой, вызываемые препаратами для холодной и горячей завивки, душистыми, красящими и консервирующими в-вами, а также антибиотиками и декоративной косметикой (губная помада, пудра и т. д.).

И. Милованова

65496. Окисление жиров в эмульсиях. I. Определение перекисного числа в эмульсиях. Финхольт, Хопп (Fettoxydation in Emulsionen. 1. Bestimmung des Peroxydgehaltes in Emulsionen. Finholt Per, Hopp Gunnar), Riechstoffe und Aromen, 1958, **8**, № 1, 15—17 (нем.); Medd. Norsk. farmac. selskap, 1957, **19**, № 10, 163—173 (норв.; рез. англ.)

Проверена возможность применения известного метода Велера определения перекисного числа (ПЧ) жиров и масел для определения ПЧ водн. эмульсий (Э). Изучено влияние кол-ва добавленной воды на гомогенность реакционной смеси, на скорость р-ции между KJ и перекисью, влияние воздуха, света и т-ры на определение ПЧ. Установлено, что метод Велера может быть использован в несколько модифицированном виде для определения ПЧ в водно-жировых Э. Наличие воды в Э замедляет р-цию между KJ и перекисью, поэтому время р-ции увеличивают до 3 мин. вместо 1 мин. Слепой опыт проводят с добавлением воды в кол-ве, равном содержанию ее во взятой для анализа

навеске Э. Определение ПЧ проводят в отсутствие света. На определение влияет кислород среды, поэтому метод дает относительное значение ПЧ. Определение ПЧ проводят следующим образом: 1 *г* жира или такое кол-во Э, которое содержит 1 *г* жира, смешивают с 20 *мл* хлороформа (если нужно, слабо нагревают). К смеси добавляют 30 *мл* лед. CH_3COOH и 1 *мл* насыщ. р-ра KJ. После выдержки в темноте в течение 3 мин. добавляют 100 *мл* воды и смесь титруют 0,01 н. р-ром $Na_2S_2O_3$ в присутствии крахмала. Параллельно ставят слепой опыт с добавлением соответствующего кол-ва воды. ПЧ выражают в *мл* 0,01 н. р-ра $Na_2S_2O_3$, пошедшего на титрование 1 *г* жира. А. Войцеховская

65497. **Об окислении содержащих тиолы растворов для холодной завивки волос. Часть I. Уокер** (Über die Oxydation von Kaltwell-Lösungen, die mit Thiolen hergestellt sind. Teil 1. Walker G. T.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, 82, № 21, 618 (нем.)

65498. **Применение аэрозолей. Генцш** (Aerosol-Packungen erweitern Absatz und Verwendung. Genzsch E. O.), Kosmet. Monatsschr., 1958, 7, № 1, 16, 30 (нем.)

Рекомендовано применение аэрозольных препаратов для дезинфекции, улучшения состава воздуха, тушения огня, поверхностных покрытий, пенообразования и многих других целей. Р. Левитанайте

65499. **Неаэрированные аэрозоли. Клич, Грехэм** (Problems in producing non-aerated aerosols. Klitsch G. A., Graham W. E.), Soap and Chem. Specialties, 1957, 33, № 9, 81—83 (англ.)

Под «неаэрированными аэрозолями» подразумеваются продукты, вытесняемые из сосудов находящимся в них сжатым газом без смешения с этим газом. Это осуществляют при помощи непроницаемой гибкой преграды между продуктом и газом, напр., в виде мешка из синтетич. пленки или применением нерастворимых в продукте сжатых газов, напр. азота. Указано на конструктивные затруднения, встретившиеся при создании различного типа сосудов с непроницаемыми перегородками из пленок на базе полиэфирных синтетич. смол. Обсуждаются перспективы применения азота, в особенности для продуктов, в которых незначительная аэрация допустима или желательна.

С. Светов

65500. **Эмульсионные системы для аэрозольных упаковок. Генцш** (Emulsionssysteme für Aerosolpackungen. Genzsch E. O.), Riechstoffe und Aromen, 1958, 8, № 3, 70—71 (нем.)

Описаны различные эмульсионные аэрозольные системы с использованием воды и масел в качестве р-рителей и дисперсионных фаз вместо обычных органич. в-в. Показано, что применение дисперсий вместо спирт. р-ров расширяет ассортимент аэрозолей, обеспечивает бо́льшую противопожарную безопасность, экономию несущего газа и уменьшает стоимость аэрозольной упаковки. Р. Левитанайте

65501. **Сравнительные исследования фольги из пластмассы, употребляемой для упаковки косметических товаров, в частности для изготовления пластмассовых туб. Милиус** (Vergleichende Untersuchungen von Kunststoff-Folien für Verpackungszwecke in der Kosmetik mit besonderer Berücksichtigung der Kunststofftuben. Mylius G.), Plaste und Kautschuk, 1957, 4, № 11, 422 (нем.)

Показано, что поливинилхлорид, полученный в процессе полимеризации эмульсии и в процессе полимеризации суспензии, одинаково пригоден для изготовления туб. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 40847. Л. Шулов

65502 П. **Приготовление гигиенических ванн. Миура Санносукэ.** Японск. пат. 7898, 28.10.55

На питательную основу высевают *Bacillus subtilis* или *B. mesentericus*, получают протеазу (как основной продукт) и пиридоксин (как побочный продукт), добавляют NaCl. Эту смесь вводят в ванну, доводя активность протеазы до 20—200 ед. (по методу Фульт-Гросса) на 1 *л* воды (40—45°). Приготовленная вода хорошо смывает с кожи выделения органов внутренней секреции, грязь и отмершие элементы внешнего кожного покрова, не вызывая при этом огрубения кожи. Приготовление питательной основы: 50 *г* обезжиренных соевых бобов помещают в 1 *л* воды, добавляют 0,5 *г* папаина и выдерживают 3 часа при 50°. Пример. Высевают *B. subtilis*, выращивают 3—4 суток при 35° до активности протеазы 2100 ед. (по Фульт-Гроссу), отделяют бактерии, вливают р-р, содержащий протеазу и пиридоксин, в ванну (42°) до активности 100 ед., добавляют 0,3% буры, 0,5% NaCl и немного ароматизирующих в-в. А. Фрадкин

65503 П. **Способ изготовления средства ухода за волосами, задерживающего выпадение волос и стимулирующего их регенерацию. Рюс, Клейн** (Verfahren zur Herstellung eines Haarpflegemittels mit haarausfallverhindernden und regenerationsfördernden Eigenschaften. Ruehs Georg, Klein Ewald). Пат. ФРГ 1007957, 07.11.57

Установлено, что ряд хим. в-в: холин (I), продукт его окисления — бетаин (II); β-аминоэтиловый спирт (III), его метилпроизводное (IV) — в соединении с обычными средствами ухода за волосами вызывают интенсивное, глубокопроникающее и продолжительное действие средств для волос, причем приостанавливается выпадение волос и наблюдается новый рост волос. I, II, III, IV вводят для активизации важных в-в, находящихся в большой конц-ии в эпидермисе и вносимых извне. Установлено значение I для обмена в-в, строящих волосы. I, II, III в кол-ве 5—15% в водн. р-ре или органич. р-рителе вводят в эмульсии или взбалтывающиеся микстуры с добавлением или без добавления капилляроактивных, смачивающих и жирорастворимых в-в. Кроме того, их вносят в поверхностноактивные в-ва и в-ва, растворяющие сало волос (к ним относятся жидкие углеводороды или алифатич. эфиры). Рецептура (в %): 1) холинбитартрат 1, бетаин 3, салициловая к-та 1, вода до 100; 2) фосфорилхолин 5, бетаин 5, салициловая к-та 0,05, остальное вода. Приведено еще 4 рецептуры. И. Милованова

65504 П. **Водно-спиртовое средство для ухода за волосами, содержащее Na-карбоксиметилцеллюлозу. Мехаффи** (Aqueous alcoholic hair grooming preparation employing sodium carboxymethyl cellulose. Mehaffey Robert James) [Colgate-Palmolive Co.] Пат. США 2771395, 20.11.56

Патентуется водно-спиртовое средство для ухода за волосами, содержащее наряду с другими компонентами Na-карбоксиметилцеллюлозу (I) и органич. эфиры, которые получают из полиоксиалкиленгликоля или алкиленгликоля и жирной к-ты с 8—29 атомами С (предпочтительно лауриновая, пальмитиновая, миристиновая, стеариновая и олеиновая к-ты). Эфиры служат для растворения I в водно-спиртовой среде. Напр., применяют моноэфир, полученный при взаимодействии смеси жирных к-т, выделенных из кокосового масла, с полиоксиэтиленгликолем, имеющим средний мол. в. 600, или пропиленгликольмонолаурат. Рекомендуемая конц-ия эфиров полиоксиалкиленгликоля 5—15%, эфиров алкиленгликоля 1—5%, I 0,25—2% (предпочтительно 0,75—1,25%). В средство вводят также раздражающие в-ва (настои красного перца, ментола, горчицы и терпентинного масла в кол-ве 0,01—0,1%), антисептич. в-ва (цетилдиметилэтиламмонийбромид, оксигалоиддифенилалканы или оксихлордифенилметан в конц-ии 0,05—2,00%) и отдушки. Крепость спирта может колебаться от 30 до 60%. Сначала смешивают

эфиры, раздражающие и антисептич. в-ва, отдушку и спирт и затем добавляют водн. р-р I. Пример. Состав средства для ухода за волосами (в %): 2%-ного водн. р-ра I 47,85; этилового спирта 39,70, моноэфира полиоксиэтиленгликоля, имеющего средний мол. в. 600, и жирных к-т кокосового масла 10,00, пропиленгликольмонолаурата 2,00, настоя красного перца 0,05, цетилдиметилэтиламмонийбромида 0,10, отдушки 0,30. Средство представляет собой прозрачную жидкость даже при т-ре $\sim 0°$.

И. Вольфензон

65505 П. Способ и препараты для устойчивой окраски кератиновых материалов. Морган (Method and preparations for the permanent dyeing of keratinous material. Morgan William E.) [Helena Rubinstein, Inc.]. Пат. США 2776668, 8.01.57

Патентуется способ устойчивого окрашивания волос человека и животных, шерсти, меха, перьев и других кератиновых материалов (КМ) (приведены торговые названия) нетоксичными и безвредными для кожи красителями (К) при умеренных т-рах и без применения избытков щелочей и к-т. Полученная окраска устойчива к трению, стирке и мытью. Способ пригоден для окраски волос человека и допускает последующую безвредную для волос завивку с сохранением их окраски. Способ не требует также предварительной и последующей обработки волос. Для крашения применяют К из каменноугольной смолы. КМ обрабатывают свежеприготовленным нейтр. или слабо.-щел. водн. р-ром К, содержащим небольшое кол-во водорастворимых меркаптосоединений (I), промывают водой и высушивают. Указано, что I облегчают проникновение К в клеточную структуру КМ и способствуют фиксированию К на КМ. Почти бесцветные волосы погружают на 15 мин. без доступа воздуха в р-р, содержащий 0,920 *г* смеси черного, коричневого и красного К, 4,0 *мл* конц. NH_4OH, 10 *мл* р-ра тиогликолята аммония [1,4 *г* $CH_3SHCOOH$ (II) и 2 *мл* NH_4OH] и воды до объема 112 *мл*, pH р-ра 9,5, т-ра ванны 21°. После этого волосы погружают на 15 мин. в 20 объемов р-ра H_2O_2 в 7%-ной CH_3COOH, промывают и вытирают. Волосы приобретают умеренную пепельную окраску с коричневым оттенком. Без II окрашивание не наступает. Приведены способы окрашивания КМ в фиолетово-коричневый, золотисто-каштановый, темно-коричневый, черный с коричневым оттенком, темный с серовато-коричневым оттенком, голубой, тускло-голубой с красноватым оттенком, бледно-золотистый, темно-коричневый, темно-пепельный с коричневым оттенком, голубовато-красный, медно-красный и светлый медно-коричневый цвета. Даны также способы окраски шерсти в тускло-черный, ровный яркий серый, бархатисто-черный и темный красно-коричневый цвета.

М. Каплун

65506 П. Способ получения и применения краски для волос. (Procédé et composition pour la teinture des cheveux et fibres analogues) [Soc. Monsavon-l'Oréal]. Франц. пат. 1133594, 28.03.57

Для окраски волос (В) применяют водн. р-р 5,6-диоксииндола (I) в присутствии щел. реагента (NH_3, амин или соль, выделяющая NH_3 или амин). Р-р может содержать также агент набухания (NH_2CONH_2, NH_2CSNH_2 $HCONH_2$, целлозольв и т. п.) и носитель для образования крема или геля, напр. крем на базе стеарата гликоля. Перед употреблением к краске добавляют окислитель, напр. H_2O_2, ускоряющий образование пигмента, катализатор окисления, напр. 1%-ный р-р $CoCl_2$, $MnSO_4$, аммиачный р-р $AgNO_3$ и т. п., и небольшое кол-во восстановителя, напр. $HSCH_2COOH$ (II). 1 *г* диацетата I, 9 *г* семулсола-132, 2 *г* $NH_2CH_2CH_2OH$, 0,1 *г* 50%-ной II, воды до 100 *мл* нагревают при 50—60° до полного растворения. В смачивают холодным р-ром и через 20 мин. промывают водой. Получают белокурый цвет с пепельным оттенком. Для увеличения глубины окраски можно обрабатывать В несколько раз. Смешивают 1 *г* I, 9 *г* семулсола-132, 3 *г* 20%-ного NH_3, 0,1 *г* II и воды до 100 *мл*. К 50 *мл* этого р-ра прибавляют 5 *мл* 20%-ной H_2O_2, смачивают В и через 20 мин. смывают. В окрашиваются в красивый серый цвет. Приведен еще ряд примеров.

В. Красева

65507 П. Способ и состав для окрашивания волос. Блэр (Composition and process for dyeing hair. Blair Oda S.) [John H. Breck, Inc.]. Пат. США 2775972, 01.01.57

Азосоединения ф-л (I) и (II), а также их водорастворимые Na-соли предложены в качестве красителей для волос и в качестве средств, изменяющих оттенки и улучшающих сродство других красителей

COOH, OH, N=N, COOH, OH, R; I R=H; II R=CH_3

к волосам. Если волосы предварительно обработать или в красильную ванну прибавить растворимые соли Cr, Cu, Ni или Fe, то I и II образуют на волосах соответствующие лаки, обладающие теми же свойствами. Волосы обрабатывают р-ром красителя в течение 4—10 мин. при 43° и затем промывают. Светлые волосы, погруженные в смесь, состоящую из 19 ч. желтого красителя для волос, 1 ч. эквимолекулярной смеси Na-солей I и II, 40 ч. поверхностноактивного в-ва и 1750 ч. воды, приобретают белокурый оттенок. Приведены рецепты красящих смесей для придания пепельно-белокурого оттенка светло- и темно-седым волосам и темно-каштанового, светло-каштанового и золотисто-каштанового оттенков темно-седым волосам.

М. Каплун

65508 П. Продукты присоединения бисульфита к многоатомным фенолам и способ холодной завивки. Мора (Polyhydric phenol — bisulfite addition product composition and method for cold waving. Mora Anacleto) [Nathalie Wollard, Anacleto Mora]. Пат. США 2783762, 5.03.57

Предложены лосьоны (Л) для холодной завивки волос. Л не токсичны, не раздражают кожу, не изменяют хим. структуру, цвет, состояние и природу волос, не имеют раздражающего запаха, обладают нейтр. или почти нейтр. р-цией. Л содержат 0,5—60% соединения 1 моля многоатомного фенола (в кетонной форме) с 2—3 молями органич. или неорганич. бисульфита. В состав Л могут входить в качестве катализатора галогениды 2-валентных металлов. Время контакта волос с Л 10—30 мин. После наступления необходимых изменений в кератине волос (разрыв S — S-связей цистина, набухание) Л смывают окисляющим р-ром. 100 ч. $C_2H_5NH_2$ в 100 ч. воды насыщают SO_2 при $< 40°$ до pH 6,4—6,8. 350 ч. полученного р-ра смешивают с р-ром 10 ч. гидрохинона (I) в 700 ч. воды, прибавляют 3 ч. $SnCl_2 2H_2O$ (II) и смесь оставляют на 2 дня. За это время р-р приобретает золотистый цвет и становится пригодным к употреблению. Из полученного устойчивого р-ра разбавлением водой или 70%-ным спиртом готовят Л. Вместо II можно применять галогениды Pd, Pt, Rh, Bi, Fe, Co или Cu. Пропитанные Л волосы обрабатывают р-ром 26% H_2O_2 в воде. В качестве окислителей можно применять также р-ры перборатов, перхлоратов, броматов и соединений H_2O_2 с мочевиной. В состав окисляющих р-ров могут входить винная, лимонная, фосфорная к-ты, H_2SO_4 или HCl-к-та. Приведены рецептуры с применением соединения резорцина с $NaHSO_3$ (III), флороглюцина с III, резорцина с III. Описан также синтез бисульфита метил-

аммония с последующим получением продукта присоединения его к I. М. Каплун

См. также: Эфирное масло *Arthemisia annua* 64650, 64651. Эфирные масла, спектрофотометрич. определение 24262Бх. Терпены 64585—64587. Сесквитерпены 64588, 64589. Терпеноиды 64593. Производные коричного и 2-тиенакрилового альдегидов. Об орто- и новованилине 64405

ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Редактор *В. С. Чельцов*

65509. **Антикометное действие смачивателей при поливе фотографических эмульсий. I. Антикометное действие некоторых производных алкенилянтарных кислот.** Смирнов О. К., Леви С. М., Рыбникова А. И., Кочнева С. Н., Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1958, 3, № 1, 34—38

Исследовалось антикометное действие (АД) некоторых смачивателей — производных алкенилянтарных к-т при введении их в желатиновые галоидосеребряные эмульсии и изготовлении фотографич. слоев. Установлена зависимость АД исследованных смачивателей от строения их полярного радикала и размеров углеводородной цепи. Т. Ткаченко

65510. **Проявитель, дающий при проявлении коричневые тона.** Каммерер (Braunentwickler. Kammerer Hans.), Fototechn. Rundschau Wiss. und Praxis, 1957, № 5, 134—136 (нем.)

В фотографии представляют интерес проявители, дающие изображения тонов от тепло-черного через различные оттенки коричневого до красноватого. Для этого способа проявления отпечатков выбирают контрастные негативы, потому что градация на бумаге при коричневых тонах смягчается. Наоборот, для данного негатива выбирают бумагу более контрастную по сравнению с пригодной при обычном черно-белом проявлении. При выборе бумаг необходимо выбирать подходящий вид хлоросеребряной или хлорбромосеребряной бумаги, потому что некоторые бумаги трудно поддаются обработке по данному способу, повидимому, вследствие наличия в эмульсии бензимидазола. В качестве проявляющего в-ва применяют гидрохинон (один или в сочетании с глицином), а также пирокатехин (без сульфита, с поташом). В качестве щелочи применяют поташ или соду. Кол-во сульфита мало влияет на тон изображения. Проявители лучше сохраняются в конц. виде; перед применением их разбавляют. Разб. р-ры работают медленнее, но более пригодны для получения коричневых тонов и требуют увеличения экспозиции. Чем более тон отличается от черного, тем большая экспозиция требуется при соответствующем разбавлении проявителя. Режим печати и обработки определяют пробами. Т-ра проявления обычно рекомендуется от 18 до 22°. но иногда и более высокая (до 30°) при сильно разб. р-рах. Приведены 5 рецептур проявителей. К. Мархилевич

65511. **О свойствах тонкослойных пленок.** Шмидт (Vom Wesen der Dünnschichtfilme. Schmidt Manfred), Fototechn. Rundschau Wiss. und Praxis, 1957, № 5, 138—142 (нем.)

В статье приводятся сведения о тонкослойных пленках, в частности о тонкослойной пленке декопан FF 14/10° DIN, имеющей разрешающую способность 140 линий на 1 *мм*. Светочувствительность пленок определяют по способу DIN, в котором применяют энергичный метолгидрохиноновый проявитель при оптимальном проявлении (до достижения высшей светочувствительности), и по способу, в котором проявление проводят в *D*-76 12 мин., что соответствует практич. работе. Во втором способе получаются меньшие величины светочувствительности по сравнению с достигаемыми по способу DIN. Светочувствительность при втором способе в случае тонкослойных пленок ближе к достигаемой при проявлении по способу DIN, по сравнению с пленками, имеющими толстый эмульсионный слой. В тонкослойной пленке декопан удалось совместить высокую мелкозернистость с нормальной, достаточно мягкой градацией даже при продолжительном проявлении, причем в высоких плотностях характеристич. кривая идет более полого, а в малых плотностях — относительно более круто. Преимуществом тонкослойных пленок является также быстрота фиксирования (6 мин.), промывки и сушки. По характеру сенсибилизации пленка декопан ортопанхроматическая. Ее спектральная чувствительность почти точно соответствует спектральной чувствительности глаза. Вследствие указанных свойств пленка декопан имеет важное значение для малоформатной фотографии. К. Мархилевич

65512. **Исследование взаимосвязи между характеристическими кривыми фотографических негативных и позитивных слоев.** Эггерт (Ein Unterrichtsversuch über die gegenseitigen Beziehungen der Schwärzungskurven von photographischen Negativ- und Positivschichten. Eggert J.), Z. wiss. Photogr., 1957, 52, № 4—6, 57—63 (нем.)

Для исследования фотографич. воспроизведения и, в частности, для установления его пределов, был изготовлен спец. тест-объект, состоящий из диапозитива ландшафта, сильно освещаемого напросвет, предметов (книги, вазы и картины), слабо освещенных, и оптич. клина с 12 полями, константой 0,3, при интервале оптич. плотности от 0 до 3,3. Изобразительная часть тест-объекта имела интервал яркости значительно больший, чем 1 : 1000. Тест-объект фотографировали с выдержками 0,25, 1, 4, 16, 256 и 1024 сек., вследствие чего в построении изображения использовались различные участки характеристич. кривой пленки. Съемку проводили на пленке суперхром Геверт, которую проявляли до γ 0,53. Результат воспроизведения яркостей тест-объекта в негативах и получаемых на бумаге позитивах представлен в графич. форме в виде кривых воспроизведения, с применением обычного графич. способа решения этой задачи. В зависимости от используемой части кривой негатива наблюдается большая или меньшая потеря градации или в светах, или в тенях. Удовлетворительное воспроизведение невозможно вследствие большого интервала яркостей объекта. Такое воспроизведение можно получить лишь монтированием двух негативных изображений, полученных при различных экспозициях. К. Мархилевич

65513. **О возможности повышения светочувствительности цветной негативной пленки изменением процесса ее обработки.** Кириллов Н. И., Кириллова Н. Е., Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1958, 3, № 1, 39—41

Установлена возможность значительного повышения светочувствительности (С) цветной негативной пленки при проявлении ее в слабощел. цветном проявителе состава: диэтил-*п*-фенилендиаминсульфата 5 *г*, Na_2SO_3 5,0 *г*, K_2CO_3 10 *г*, KBr 1,25 *г*, воды до 1 *л*. Однако при этом резко нарушается баланс пленки по С и контрастности для всех слоев и особенно сильно повышается С нижнего слоя. При добавлении глицина (0,5 *г* на 1 *л* проявителя) активность проявления заметно снижается. Практич. реализация исследованного способа повышения С должна быть связана с изготовлением цветных пленок, рассчитанных на новые условия проявления. Т. Ткаченко

65514. Производственное освоение прямоточного способа проявления цветных фильмокопий. Головатенко И. Д., Федорук И. С., Техника кино и телевидения, 1958, № 3, 63—65

Приведены сравнительные результаты, характеризующие изменение состава проявляющего р-ра и пределы колебаний сенситометрич. показателей при производственном применении прямоточного процесса проявления цветной позитивной пленки на Киевской кинокопировальной ф-ке. Показано, что прямоточный способ, практически не отличаясь от обычного процесса проявления по стабильности процесса и воспроизводимости результатов, имеет преимущество в отношении экономич. эффекта.

Т. Ткаченко

65515. Транспортировка и хранение цветных фильмокопий многослойного типа в тропических условиях. Шерман Ф. С., Фридман И. М., Техника кино и телевидения, 1958, № 2, 70—73

Для длительного хранения и транспортировки в тропич. условиях цветных фильмокопий, полученных на многослойной пленке с нестойкими пурпурной компонентой слоя и голубым красителем изображения, рекомендуются обычные пищевые рефрижераторы или бытовые холодильники с т-рой 2—5°. Показано, что при такой т-ре хранения даже повышенная влажность воздуха не приводит к разрушению компонентa и красителя и нарушению баланса цветного изображения. Приведены результаты исследования влияния плотности упаковки фотографич. материалов на сохраняемость цветного изображения.

Т. Ткаченко

65516. Фотополяризационный процесс и его применение для стереоскопической печати и проекции. Година Д. А., Савко С. С., Фаерман Г. П., Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1958, № 1, 47—50

Изложены основные принципы процесса получения поляризационных фотографич. изображений, основанного на сочетании гидротипного способа цветной фотографии, способа получения поляроидов из пленок поливинилового спирта, обработанных йодом и растянутых в одном направлении, и процесса печати стереофотографий, аналогичного процессу «Вектограф» (фирма «Polaroid Corporation», США) и заключающегося в печати правого и левого изображений стереопары на поляроидах, ориентированных во взаимно перпендикулярных направлениях, и рассматривании полученных изображений через очки с соответственно ориентированными поляризационными светофильтрами. Описаны основные стадии процесса печати таких стереофотографий.

Т. Ткаченко

65517 С. Фотографические сенсибилизаторы для черно-белой фотографии (Sensibilisátory fotografické pro černobílou fotografii). Чехосл. стандарт 686999, 1957

Стандарт на панхроматич. сенсибилизатор S-1 — 3,3′, 9-триэтил-5-метил-5-метокситиакарбоцианин и ортохроматич. сенсибилизатор S-2 — 3,1′-диэтил-5,6′-диметокситиа-2′-цианин-*n*-толусульфонат. К. Мархилевич

65518 С. Стабилизатор St-279 (Stabilisátor St-279). Чехосл. стандарт 686483, 1957

Стандарт на дифенилйодонийнитрат. К. Мархилевич

65519 С. Стабилизатор St-380 (Stabilisátor St-380). Чехосл. стандарт 686482, 1957

Стандарт на 2-меркаптобензтиазол. К. Мархилевич

65520 С. Метол (Metol). Чехосл. стандарт 686486, 1957

Стандарт на 4-метиламинофенолсульфат.

К. Мархилевич

65521 П. Усовершенствования фотографических материалов. Уоллер (Improvements in or relating to photographic materials. Waller Cecil) [Ilford Ltd]. Англ. пат. 744286, 1.02.56

Высокой сопротивляемости поверхности фотографич. материала (пленок, пластинок, бумаги) механич. воздействиям можно достигнуть покрытием эмульсионного слоя бесцветным слоем р-ра метилендисалициловой к-ты с последующим испарением р-рителя (метанола, этанола, низкокипящих кетонов). Р-р можно наносить погружением материала и другими способами. Пример. Фотографич. пластинки с желатиновым AgBr,J-эмульсионным слоем погружали в 6%-ный р-р метилендисалициловой к-ты в ацетоне, после чего сушили. Пластинки, обработанные этим способом, обнаруживали сильную сопротивляемость абразии. Поверхностный слой из метилендисалициловой к-ты легко растворим в обычных проявителях и не оказывает действия на фотографич. свойства слоя.

К. Мархилевич

65522 П. Способ получения новых мероцианинов и их применение. Нотт (Procédé de préparation de mérocyanines, nouvelles mérocyanines obtenues et leurs applications. Knott Edward Bowes) [Kodak-Pathé]. Франц. пат. 1109675, 31.01.56

Ди- и тетраметинмероцианины ф-лы $R(Z)N(CH{=}CH)_n{-}C{=}(CHCH)_m{=}CHC(SR^1){=}(Q)C{-}C{=}O$, димероцианины ф-лы $R(Z)\overset{+}{N}(CH{=}CH)_nC{=}(CHCH)_m{=}(CH{-}CR^2)_p{=}(D)COC(D^1){=}CHC(SR^1){=}(Q)C{-}C{=}O$, аналогичные тримероцианины и гемиоксаниномероцианины ф-лы $(R^3)(R^4)NCH{=}(D)CCOC(D^1){=}CHC(SR^1){=}(Q)C{-}C{=}O$, производные тиазолидинона (4) (I), тиазолидинона (5) (II) и тиазолинона (5) (III), содержащие в полиметиновой цепи алкил- и арилмеркаптогруппу (R — алкил или арил; R^1 — алкил, арил, аралкил или карбалкоксиалкил; R^2 — H, алкил или R^1; R^3 и R^4 — группы, замыкающие насыщ. гетероциклич. кольцо; D — S или NR^1; D^1 — соответственно NR^1 или S; Q — атомы, замыкающие остаток I или III; Z — неметаллич. атомы, замыкающие гетероциклич. 5- или 6-членное кольцо; $n = 0$ или 1; $m = 0$ или 1; $p = 0$ или 1) получают конденсацией четвертичных солей гетероциклич. оснований, содержащих легко отщепляющуюся группу, мероцианинов или гемиоксанинов производных тиазолинонов (4) или (5) с алкилмеркаптогруппой в положении 2, с 5- или 4-α-алкил(арил)меркаптоэтилиденовыми производными роданинов (IV) или 2-алкилмеркапто-III строения $CH_3C(SR^1){=}(Q)C{-}C{=}O$. Красители применяют для сенсибилизации фотографич. галоидосеребряных эмульсий. Описаны ди- и тетраметинмероцианины (приводятся выход, т. пл. и максимумы сенсибилизации AgCl,Br- и AgBr,J-эмульсий): 3-карбэтоксиметил-5-(3′-этилбензтиазолинилиден-2′-(α-этилмеркапто)-этилиден)-IV (V), нагреванием смеси 3-карбэтоксиметил-5-α-этилмеркаптоэтилиден IV (VI), этил-*n*-толусульфоната 2-метилмеркаптобензтиазола, этилового спирта (С) и триэтиламина (ТЭА), 58%, 157°, 620, 620 (*мμ*); α-*n*-толилмеркаптопроизводное, 39%, 237—239°, 635, 630; α-*n*-октилмеркаптопроизводное, 40,5%, 103°, —, —; V с остатком 3-этил-4,5-дифенилтиазолина, 52%, 193°, 630, 630; V с остатком 3-метилтиазолидина, 64,5%, 152—154°, 575, 570; 3-циклогексил-5-[3′-метилтиазолидинилиден-2′-(α-этилмеркапто)-этилиден]-IV, —, 188—189°, 580, 570; 2-α-этилмеркапто-4-[3′-этилбензтиазоли-

нилиден-2′-(α′-этилмеркапто)-этилиден]-III, —, 113°, 640, 620; 3-карбэтоксиметил-5-[3′-этилбензоксазолинилиден-2′-(α-этилмеркапто)-бутенилиден]-IV, из VI и йодэтилата 2-β-ацетанилиновинилбензоксазола, 44%, 172°, 690, 690; α-изопропилмеркаптопроизводное, 45%, 153, 690, 695; α-*н*-бутилмеркаптопроизводное, 47,5%, 151°, 690, 695; α-*n*-толилмеркаптопроизводное, 45%, 173, 690, 695; 3-карбэтоксиметил-5-[3′-этилбензтиазолинилиден-2′-(α-этилмеркапто)-бутенилиден]-IV, 69%, 174°, 730, 730; аналоги с остатками: 3-этил-β-нафтотиазолина (VII), 65%, 241°; 3-этил-4,5-дифенилоксазолина, 39%, 172°, 640—690, 695; 3-этил-α-нафтотиазолина (VIII), 91%, 226—227°, 750, 750; 3-бензил-5-[3′-этилбензтиазолинилиден-2′-(α-этилмеркапто)-бутенилиден]-IV, —, 186°, 730, 730; 3-карбэтоксиметил-5-[3′-этилбензтиазолинилиден-2′-(α-*н*-октилмеркапто)-бутенилиден]-IV, —, 107°, —, —; 3-карбэтоксиметил-5-[1′,3′,3′-триметилиндолинилиден-2′-(α-*n*-толилмеркапто)-бутенилиден-IV, из 3-карбэтоксиметил-5-(*n*-толилмеркаптоэтилиден)-IV и йодметилата 2-β-ацетанилиновинил-3,3-диметилиндоленина в пиридине (П) в присутствии ТЭА в течение 48 час. при комнатной т-ре, 45,5%, 148°, —, —; 2-этилмеркапто- 4-[3′- этилбензтиазолинилиден- 2′- (α- метилмеркапто)-бутенилиден]-III, 39%, 162°, 710, 710; аналоги с остатками: VII, 56%, 198°, —, —; VIII, —, 178°, —, —. Синтезированы полимероцианины: 3-метил-4-(3′-этилбензоксазолинилиден- 2′-этилиден)- 2-[3″- карбэтоксиметил- 4″-кето- 2″-тиотиазолидинилиден- 5″- (β′-этилмеркапто)-этилиден]-II нагреванием в течение 1 часа при 130° смеси 2-этилмеркапто-4-(3′-этилбензоксазолинилиден-2′-этилиден)-III с метиловым эфиром *n*-толуолсульфокислоты (IX) и последующей конденсацией с VI в С в присутствии ТЭА, 34%, 257°, 750, 745; аналог с остатком 3-этилбензтиазолина (X), —, 239°, 780, —; 3-этил-5-(3′-этилбензоксазолинилиден-2′-этилиден)- 2-[2″-этилмеркапто- 5″-кетотиазолинилиден-4″-(β′-этилмеркапто)-этилиден]-I, 53%, 194°, 745, 750; аналог с остатком X,—, 178°, 750, 760; 3-аллил-5-[3′-этилбензтиазолинилиден- 2′- (α-этил)-этилиден]- 2- [2″-этилмеркапто- 5″-кетотиазолинилиден- 4″- (β′-этилмеркапто)-этилиден]-I, —, 147°, 760, 760; аналог с остатком 2-бензилмеркапто-III, 31,6% 138°, 760, 760; 3-метил-5-(3′-этилбензоксазолинилиден- 2′-этилиден)- 2- [2″-этилмеркапто- 5″- кетотиазолинилиден- 4″- (β′- этилмеркапто)-этилиден]-I, 34%, 203°, 730, 735; аналог с остатком X, 33%, 203°, 750, 755; 3-метил-5-(3′-этилбензтиазолинилиден- 2′-этилиден- 2-[3″-карбэтоксиметил-4″-кетотиазолинилиден- 5″- (β′- бензилмеркапто)- этилиден]-I, 31,5%, 240°, 760, 760; 3-метил-5-(3′-этил-4′,5′-дифенилтиазолинилиден- 2′-этилиден)- 2- [3′- карбэтоксиметил- 4″-кетотиазолидинилиден- 5″-(β′-этилмеркапто)-этилиден]-I, (XI), 72%, 264°, 770, 770; XI с остатком 3-этилбензселеназолина (XII), 49%, 236—237, 770 (0,05 *г* XI на кол-во AgCl, Br-эмульсии, соответствующее 1 *кг* $AgNO_3$), —; 3-карбэтоксиметил-5-[3′-этилбензтиазолинилиден- 2′-(α-этилмеркапто) -этилиден]- 2- [2″-этилмеркапто- 5″-кетотиазолинилиден- 4″-(β′- этилмеркапто)-этилиден]-I нагреванием смеси V и IX (1 час при 135°) и конденсацией с 2-этилмеркапто-4-α-этилмеркаптоэтилиден-III (XIII) в П в присутствии ТЭА в течение 5 мин., —, 187°, —, —; 3-карбэтоксиметил-2-(2′-этилмеркапто- 5′-кетотиазолинилиден- 4′- (β′- этилмеркапто)- этилиден]-5-{[3″-этил- 4″-(3‴-этил-4‴,5‴-дифенилтиазолинилиден- 2″-этилиден)- 5″-кетотиазолидинилиден]-α-этилмеркаптоэтилиден}-I, нагреванием смеси XI и IX (1 час при 130°) и конденсацией с VIII в С в присутствии ТЭА в течение 5 мин.: 56,5%, 258°, —, —; налог с остатком XII, 62%, 220°, —, —; 3-карбэтоксиметил- 2-(3′- карбэтоксиметил- 4′-кетотиазолидинилиден)-5-{[3″-метил-4″- (3‴-этилбензселеназолинилиден- 2‴-этилиден)- 5″- кетотиазолидинилиден]- α-этилмеркаптоэтилиден}-I, 75% 288°, —, —; 3-карбэтоксиметил-2-[3′-карбэтоксиметил- 4′-кетотиазолидинилиден-5′- (β′-этилмеркапто)- этилиден]- 5-{[3″- метил- 4″-(3‴-этилбензселеназолинилиден- 2‴- этилиден)- 5″- кетотиазолинилиден-2″]-α-этилмеркаптоэтилиден -I, 73%, 268°; описаны гемиоксаниномероцианины: 3-карбэтоксиметил- 5-пиперидилметилен-2-[3′-карбэтоксиметил-4′-кето- 2′-тиотиазолидинилиден- 5′-(β′- этилмеркапто)-этилиден]-I, получаемый нагреванием смеси 3-карбэтоксиметил-5-пиперидилметилен-IV с IX (1 час при 125°) и конденсацией с VI в С в присутствии ТЭА в течение 10 мин., 24%, —, 540, —; 3-аллил-5-морфолинометилен- 2-[2′- этилмеркапто- 5′-кетотиазолинилиден-4′-(β′-этилмеркапто)-этилиден]-I, —, 146°, 640, 650. Указаны условия сенсибилизации этими красителями галоидосеребряных фотографич. эмульсий.

М. Дейчмейстер

65523 П. Концентрированные проявители. Хенн (Concentrated developers. Henn Richard W.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2784086, 5.03.57

Концентрированные проявители (КП) изготовляют введением смеси всех составляющих в-в в твердом виде в колл. р-р альгиновой к-ты, ее солей или эфиров (известных в продаже, как келапид, келтин, келколоид, суперлоид) с получением суспензии компонентов проявителя в легко растворимом геле. Конц-ия геля зависит от природы проявителя и вязкости выбранного коллоида, но обычно лежит в пределах 0,5—10%. Перед применением КП разбавляют водой в определенном соотношении. Приведены примеры приготовления КП различного состава.

Т. Ткаченко

65524 П. Диазотипные фотографические материалы и способы их изготовления. Ферзола, Боткин (Diazotype photoprinting materials and processes for preparing same. Ferzola Anthony J., Botkin Carl) [Charles Bruning Co. Inc.]. Пат. США 2780547, 5.02.57

Для получения диазотипных отпечатков с улучшенной ровностью поверхности и повышенной плотностью изображения наносят на бумажную подложку слой водн. суспензии ненабухших частичек рисового крахмала (I) от 0,5 до 5 *г* (предпочтительно 1—3 *г*) на 1 $м^2$ подложки при т-ре ⩽ 51°. На высушенный слой наносят 1-компонентный или 2-компонентный очувствляющий диазотипный р-р. В р-р I может быть введено связующее в-во (II), инертное по отношению к светочувствительному диазосоединению. В качестве II пригодны метилцеллюлоза, карбоксиметилцеллюлоза, поливиниловые спирты, желатина, клей; особо указано применение поливинилацетатных эмульсий. Р-р содержит от 10 до 20 вес.% I; на 1 ч. II приходится от 1 до 20 ч. I. I и II могут быть также введены в очувствляющий р-р. Хорошие результаты в отношении белизны и ровности поверхности, а также высоких плотностей изображения дает предварительное нанесение на бумажную подложку р-ра (15 $г/м^2$), содержащего в 100 ч. воды 20 ч. I и 10 ч. поливинилацетатной эмульсии.

С. Бонгард

См. также: Фотогр. материалы 63833. Фотогр. эмульсии 63834. Сенсибилизация оптич. 65332. Десенсибилизация 63837, 63838. Проявление 63835, 63836. Цветная фотография 63839

ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Редакторы *И. Ф. Богданов, М. О. Хайкин*

65525. К вопросу о промышленной классификации нижнекарбоновых углей Донбасса. Савчук С. В., Изв. Днепропетр. горн. ин-та, 1957, 29, 47—65

Нижнекарбоновые угли западных районов Донбасса

содержат много спорового в-ва и вследствие этого обнаруживают повышенную плавкость и высокие значения выхода летучих в-в и пластометрич. усадки; обычные методы классификации к ним неприменимы. Предложена промышленная классификация указанных углей, основными показателями которой являются толщина пластич. слоя и величина конечной усадки, а дополнительными — вид пластометрич. кривой и характер кокса. Установлено наличие углей трех торговых марок (Д, Г, ПЖ), в пределах которых выделено 6 технологич. групп ($Д_2$, $Д_1$, $Г_2$, $Г_1$, ГЖ и ПЖ), характеризующихся изменениями толщины пластич. слоя от 0 до $\geqslant 18$ *мм* и конечной величины усадки от 39 до 83 *мм*. По выходам первичной смолы выделено 5 групп углей, в которых значение этого показателя изменяется от $\leqslant 10$ до $\geqslant 20\%$. Содержание S в углях изученного р-на более высокое, чем в других р-нах Донбасса; выделено 4 группы углей, характеризующихся содержанием S от $\leqslant 2$ до 4,5%. А. Шахов

65526. Углехимический центр Лилльского университета (Франция). Жермен (Le centre de carbochimie de la Faculté des sciences de Lille. Germain J. E.), Mines, 1957, 12, № 3, 210—212 (франц.)

Описана структура и дан перечень работ, проводимых в углехимическом учебно-исследовательском центре, организованном при Лилльском ун-те в 1955 г. У. Андрес

65527. Об окислении азотной кислотой ассамского (Индия) угля. Рой (On nitric acid oxidation of Assam coal I. Roy M. M.), Research, 1957, **10**, № 2, 77—78 (англ.)

Окисление проводилось конц. HNO_3 при т-рах ниже и выше 100°; в продуктах окисления идентифицированы янтарная, пикриновая и фталевые к-ты. Высказано предположение, что HNO_3 при р-ции присоединяется к ненасыщ. связям, а также разрывает фенолоэфирные связи с образованием нитрофенолов. Выделение при т-рах $> 100°$ небольшого кол-ва CO_2 указывает на происходящее в этих условиях окислительное расщепление. Е. Мильвицкая

65528. Действие щелочей на малоуглефицированные угли. Брукс, Стернхелл (The action of alkalies on low-rank coals. Brooks J. D., Sternhell S.), Fuel, 1958, 37, № 1, 124—126 (англ.)

Образцы бурых и суббитуминозных углей Австралии с зольностью 2,9—4,3% и содержанием С 68,6—75,2% обрабатывали спирт. и водн. р-рами щелочей при 190° в течение 12 час. Полученные продукты почти полностью растворялись в спирте и пиридине и давали вспученный королек при тигельной пробе. По сравнению с исходными углями в них было больше Н, меньше О и такое же кол-во реактивных функциональных групп. ИК-спектр продуктов характеризуется увеличением поглощения в области 2900 $см^{-1}$ и уменьшением в области 1600 $см^{-1}$. Мол. вес полученных продуктов, определенный эбулиоскопич. методом, 500—1000. А. Шахов

65529. Технологическая оценка болгарских каменных углей и возможность получения из них кокса. Плачков (Технологична оценка на нашите черни въглища и възможностите за получаване на кокс. Плачков П.), Тежка промишленост, 1957, 6, № 11/12, 86—90 (болг.)

По петрографич. составу и технологич. свойствам болгарские каменные угли близки к соответствующим углям Донбасса; преобладают отощенные и тощие угли, меньше жирных и коксовых и совсем мало газовых углей. Зольность углей высокая, распределение золы и S в отдельных классах не подчинено определенным закономерностям. В рядовом угле содержание класса +50 *мм* редко достигает 10—15%, а класс 0—1 *мм* составляет 25—45%. После обогащения из шихты, составленной из углей марок ПС, К и ПЖ, может быть получен концентрат для коксования с выходом 45% при А 10—11% и S 1,8—2,0%. Разведанные запасы углей позволяют проектировать коксовый з-д с годовой производительностью 300 000 *т*. Г. Бонвеч

65530. Бурый уголь Итатского месторождения Чулымо-Енисейского бассейна. Вехов В. А., Лоскутова Е. Н., Тр. Хим. металлург. ин-та, Зап.-Сиб. фил. АН СССР, 1957, вып. 10, 215—219

Уголь характеризуется содержанием влаги в аналитич. пробе 11,09% и зольностью сухого в-ва 14,2%. Горючая масса угля дает теплоту сгорания 6922 *ккал/кг*, выход летучих 49,31% и содержит С 72,98% и Н 5,29%. При полукоксовании в алюминиевой реторте выходы (в %): смолы 6, полукокса 65, газ (+ потери) ~ 13. Первичная смола, полученная в железной реторте, содержит (в %): свободного С 0,33, карбоновых к-т 0,60; фенолов 23,18; оснований 1,32, парафинов 1,92; остаток после перегонки при т-ре до 340° 34,3. Полученные данные характеризуют гумусовую природу Итатского угля, определяют его ценность как минер. топлива и малую пригодность для сухой перегонки. А. Шахов

65531. Уголь и химическая промышленность. Ленхарт (Kohle und chemische Industrie. Lenhart Kurt), Chemiker — Ztg., 1957, 81, № 22, 739—742 (нем.)

В 1956 г. в ФРГ добыто 135,6 млн. *т* каменных и 97,1 млн. *т* бурых углей. Для нужд хим. пром-сти израсходовано 7,9 млн. *т*, в том числе собственно на произ-во хим. продуктов 1,9 млн. *т*, остальное — в качестве топлива. Н. Гаврилов

65532. Глубокое обогащение углей. Демидов Л. Г., Кокс и химия, 1957, № 6, 3—6

Разработан метод центрифугального обогащения угля в тяжелых жидкостях. Уголь крупностью до 10 *мм* подвергается предварительному обогащению, после чего полученный концентрат измельчается до 0,5 *мм* и обогащается повторно в центрифуге (Ц) с разделением угля на 2 фракции, из которых одна, более зольная, тонет в жидкости данного уд. веса и остается в роторе, а другая, менее зольная, всплывает, выносится жидкостью из Ц и самотеком поступает в другую Ц с фильтрующим ротором, где уголь освобождается от р-ра и промывается водой. В качестве тяжелой жидкости применяются р-ры $CaCl_2$ или других солей. Можно применять Ц разных типов, в том числе и непрерывно действующие, со шнековой разгрузкой. При работе на укрупненной лабор. установке с нагрузкой по питанию до 60 *кг/час* из углей с зольностью 5,5—12,3% получены концентраты с зольностью 0,31—0,59% и выходами 52—70% от исходного угля. А. Шахов

65533. Оценка эффективности обогащения энергетических углей. Келина И. М., Изв. высш. учебн. заведений, Горный ж., 1958, № 1, 180—187

Выведенный автором показатель эффективности обогащения энергетич. углей выражает процентное отношение практич. выхода концентрата к теоретич., приведенных к равноценным кол-вам топлива с одинаковой зольностью. Отмечается, что этот показатель учитывает экономичность дальнейшего использования концентрата и применим для сравнения эффективности обогащения различных по обогатимости углей на различном оборудовании, но при условии дальнейшего использования полученных концентратов для одних и тех же целей. А. Вавилова

65534. Рентабельность механического обогащения углей. Шарафинский, Игнатович (Opłacalność mechanicznego wzbogaca nia węgla. Szarafiński Zygmunt, Ihnatowicz Andrzej), Przegl. górniczy, 1957, 13, № 5, 255—260 (польск.)

Рентабельность обогащения углей предложено определять путем сравнения роста теплотворной способности, в результате обогащения, с увеличением стоимости обогащения. У. Андрес

65535. **Наладка и освоение работы сушильного отделения центральной углеобогатительной фабрики. Ициксон М. И., Шабельник А. В., Шапиро С. Я., Ямпольский А. Ю.,** Сб. статей по энергетике М., Металлургиздат, 1957, 286—301

Приводятся опытные данные по испытанию сушильного агрегата для сушки смесей мелкого концентрата с флотоконцентратом до влажности 6—7%. Установлено, что производительность одного сушильного барабана при сушке концентратов по абсолютно сухому продукту была 42 600—69 310 *кг/час* и 30 700 *кг* при сушке шлама, а по испаренной влаге 4794—7427 *кг/час*, что на 16—25% больше проектной. Средний расход тепла на 1 *кг* испаренной влаги при т-ре газов у входа в сушильный барабан 900° 1261 *ккал/кг* при 4 об/мин. сушильного барабана, а расход электроэнергии на 1 *т* поступающей влажной смеси мелкого концентрата шлама 2,22 *квт-ч/т* при напряжении сушильного барабана по влаге 84,5 *кг/м³/час*, что выше проектного на 20%. Б. Мокршанский

65536. **Кинетика карбонизации угля. Фицджеральд** (Eighth Arthur Duckham research fellowship report: 1955—56. The kinetics of coal carbonization. **Fitzgerald** D. Publ. Instn Gas Engrs, 1957, № 516, 42 pp., ill.) (англ.)

Доклад на 23-ем заседании научного об-ва Артура Дакхема (Лондон). Даны обзор и критика работ по изучению кинетики карбонизации угля (У) и описаны эксперим. исследования ее путем определения состава и кол-ва газообразных продуктов разложения У, нагреваемого со скоростью 1,8° в 1 мин. при давл. 10 *мм* рт. ст. Исследованию подвергались У различной степени углефикации и отдельные мацералы, измельченные до 0,02 *мм*. Навеска У ~ 3,0 *г*. Состав газа определялся методом хроматографич. адсорбции. Максим. т-ра нагрева У 730°. Предложены схемы структуры угля и процесса его пиролиза. Предполагается, что У состоит из полностью конденсированных ароматич. ламелл с боковыми валентностями, насыщенными различными группами, из которых образуются газы разложения. Смолы, полученные при вакуумной дистилляции представляет ту часть У, которая совсем не связана или слабо связана с остатком. Схема пиролиза: уголь → метапласт → первичная смола и полукокс → кокс и газ. Приведено 27 иллюстраций эксперим. кривых. Библ. 19 назв. Д. Цикарев

65537. **Спекание и коксообразование. Шапиро М. Д.,** Кокс и химия, 1957, № 6, 16—20

Вопросы спекания угля и коксообразования рассмотрены с точки зрения образования колл. системы. А. Шахов

65538. **Опытное коксование углей некоторых пластов Саяно-Партизанского района Канского бассейна. Гедин Н. И.,** Тр. Хим.-металлург. ин-та, Зап.-Сиб. фил. АН СССР, 1957, вып. 10, 31—37

Угли ряда пластов указанного района отличаются высоким выходом летучих в-в, малой толщиной пластич. слоя, низкой степенью углефикации и большим содержанием кислорода; зольность 6,45—14,17%. Показано, что эти угли могут быть использованы (в кол-ве до 50—60%) в смесях с жирными и тощими спекающимися углями для получения металлургич. кокса. А. Вавилова

65539. **Коксование лотарингских углей. Лоран** (La coquizacion de los Carbones loreneses. **Laurent** L.), Mineria y metalurgia, 1956, 16, № 187, 21—26 (исп.)

Освещены результаты опытных работ по получению металлургич. кокса из некоксующихся лотарингских углей (У). Доля ввозимых У в шихте снизилась с 58% в 1950 г. до 29% в 1957 г., а лотарингских У возросла с 8,7 до 42%. Ю. Ветошкин

65540. **Современные тенденции в переработке каменноугольной смолы. [в Японии]. Тандзи,** Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan., 1957, 15, № 7, 368—373 (японск.)

65541. **Получение ароматических углеводородов из каменноугольной смолы,** Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1957, 8, № 12, 1125—1131 (японск.)

65542. **Об экстрагировании пирокатехином и резорцином. Кубичка, Квапил** (Über Extraktionen mit Brenzcatechinen und Resorcinen. **Kubicka Rudolf, Kvapil Zdenek**), Chem. Technik, 1957, 9, № 11, 661—666 (нем.)

Пирокатехин и резорцин образуют со спиртами, кетонами и сложными эфирами мол. соединения, не разлагаемые водой и углеводородами. Указанные фенолы с добавкой 20% воды применены для извлечения кетонов, спиртов и эфиров из каменноугольных смол и продуктов синтеза Фишера — Тропша. Степень извлечения 90%. Извлеченные в-ва выделяются из экстракта дистилляцией. Н. Гаврилов

65543. **Очистка сырого бензола. Шаттук** (New approach to light oilwashing at Great Lakes Steel Corporation. **Shattuck** A. D.), Blast Furnace and Steel Plant, 1957, 45, № 4, 391—394, 396 (англ.)

Описание установки по очистке сырого бензола 66%-ной H_2SO_4 с последующей промывкой аммиачной водой и каустич. содой, сооруженной на новом коксохим. з-де в США. Ах. М.

65544. **Об увеличении выработки пиридиновых оснований. Попов К. П., Карвацкая М. А.,** Кокс и химия, 1958, № 2, 41—43

Сообщается об увеличении выработки пиридиновых оснований (ПО) с 3—4 до 6—8 *кг* на 1 *т* $(NH_4)_2SO_4$ в результате осуществления ряда организационно-технич. мероприятий и более полного улавливания ПО из газа в сатураторе; конц-ия ПО в маточном р-ре повысилась при этом с 4—5 до 8—11 *г/л*. Оптимальный технологич. режим: т-ра ванны сатуратора 55—60°; кислотность маточного р-ра 5—7%. А. Вавилова

65545. **Влияние температуры коксования пека на выход пекового кокса. Горовой Г. П.,** Кокс и химия, 1957, № 12, 30—31

Лабораторными исследованиями показано, что выход пекового кокса зависит не только от т-ры плавления пека, но и от его природы; из одного и того же пека может быть получен кокс с различным выходом в зависимости от температурных условий коксования. Выделено 3 режима прогрева: оптимальный при 500—600°, характеризующийся преимущественно р-циями полимеризации и конденсации и обеспечивающий максим. выход кокса; низкотемпературный при $< 480°$, характеризующийся преимущественно перегонкой пека, слабым развитием р-ций полимеризации и конденсации и небольшими выходами кокса и газа; высокотемпературный при $> 600°$, отличающийся главным образом р-циями расщепления, повышенным выходом газа и пониженным выходом кокса. А. Шахов

65546. **Устойчивость гидравлического и теплового режимов отопительной системы коксовых печей. Вирозуб И. В.,** Кокс и химия, 1957, № 9, 22—28

Проведена работа, имеющая целью уточнение и нормализацию величин гидравлич. режима и увязку последних с тепловым режимом системы отопления коксовой печи. Г. Бонвеч

65547. **Из опыта регулирования пекококсовой батареи Н.-Тагильского металлургического комбината. Ширин И. Т., Кузьменков А. А.,** Кокс и химия, 1957, № 9, 61

Сообщается, что вследствие плохого смешения газа с воздухом т-ра в крайних отопительных каналах пекококсовой батареи была низкой, это способствовало ухудшению состояния кладки и тугому ходу при выдаче кокса. После установки новых горелок с наклоном 50—55° в сторону косых ходов и плотинки в корнюрах т-ра в указанных каналах повысилась на ~ 100°. Г. Бонвеч

65548. **Опыты полукоксования северо-американских углей. Селвиг, Од** (Low-temperature carbonization assays of North American coals. Selvig W. A., Ode W. H., Bull. Bur. Mines, 1957, № 571, 56 pp., ill.) (англ.)

65549. **Печь с шаровой насадкой для термической обработки мелкозернистых материалов. Виделль** (Kulugn föf värmebehandling av kornformigt material. Widell Torsten), Tekn. tikskr., 1957, **87**, № 25, 569—570 (шведск.)

Для термич. обработки горючего сланца применена вращающаяся печь с непрерывным противоточным движением нагреваемого зернистого материала и теплоносителя — горячих стальных или корундовых шаров. При пиролизе сланца с размером частиц до 6 *мм* в печи диам. 300 и длиной 750 *мм* нагретыми до 650° шарами диам. 25 *мм* из Al_2O_3 при 16 оборотах печи в 1 мин. и времени пребывания сланца в печи 6 мин. и высоте слоя его 40 *мм* получен выход смолы 90—100% от выхода в реторте Фишера. В полузаводской установке на 1 *т/час* при т-ре пиролиза 455° и отношении шары: сланец-5 : 1 получена смола с уд. в. 0,889 и т. заст. —11°. К. Герцфельд

65550. **Тенденции газового производства и его технология. Симомура** (Shimomura Akira), Когё катаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Soc., 1957, 60, № 3, 229—233 (японск.)

65551. **Уголь бассейна реки Турбио (Испания) и его применение в газовом производстве. Белов, Римский-Корсаков** (El carbon del yacimiento de rio Turbio y su aplicacion en la industria del gas. Beloff E., Rimski-Korsakov W.), Industriay química, 1956, **17**, № 12, 787—790 (исп.)

Исследован уголь бассейна реки Турбио, относящийся к группе молодых суббитуминозных углей. По своим физ.-хим. свойствам он имеет много общего с некоторыми чилийскими углями и дает газ с хорошими характеристиками. В проведенных опытах при оптимальной т-ре перегонки 950 ± 25° выход газообразных продуктов составил 450 *л/кг* (при нормальных условиях). Полученный газ содержал до 35% H_2, высшая теплотворность ~ 5600 *кал/м³*. Кокс, полученный при газификации, был среднего качества, слабо спекшийся, с низкой механич. прочностью, вследствие чего он не может быть использован для промышленных целей. Мокрое обогащение угля и добавка к шихте некоторых компонентов позволили получить хороший кокс, спекшийся и механич. прочный. Ю. Ветошкин

65552. **Производство синтез-газа в непрерывно действующих камерных печах. Фиц** (Die Erzeugung von Synthesegas in stetig betriebenen Vertikalkammeröfen. Fitz Wilhelm), Gas- und Wasserfach, 1957, 98, № 47, 1178—1183 (нем.)

Освещен опыт получения синтез-газа для синтеза NH_3 из японских низкосортных неспекающихся углей в непрерывно действующих вертикальных камерных печах Копперса. Отмечаются особенности работы печей с высотой камеры 9,5 *м*, длиной 3,5 *м*, шириной 300 *мм*, в которых выделение летучих в-в происходит в верхней части камеры, а в нижней протекает р-ция водяного газа. Производительность 68 камер составляет в 1 сутки 600 *т* угля с влажностью 10%, содержанием золы 17, летучих в-в 40% и теплотворностью 5450 *ккал/кг*. На 1 *т* израсходованного угля получают по способу Фаузера при 250 *ат* 0,42 *т* аммиака. Н. Гаврилов

65553. **Высокопроизводительный газогенератор. Маликов К. В.** В сб.: Газифик. твердого топлива. М., Гостоптехиздат, 1957, 189—198

Рассмотрены возможные пути интенсификации процесса газификации угля путем усовершенствования конструкции отдельных узлов газогенератора и большей напряженности режима. На основе приведенных расчетов предложена схема газогенератора для газификации неспекающихся топлив. Н. Гаврилов

65554. **Значение геологических и гидрогеологических условий для подземной газификации подмосковного угля. Антонов А. А.**, Бюл. Моск. о-ва испыт. природы. Отд. геол., 1958, **33**, № 1, 127—133

Процессу подземной газификации благоприятствуют большая мощность, низкая зольность угольного пласта и мощные глинистые вмещающие отложения, а также рыхлая и высокопористая (30—40% и более) структура угля, определяющая его газопроницаемость и реакционную способность. Отмечается, что влияние подземных вод может быть положительным при слабом поступлении в очаг газификации, когда вода, разлагаясь, способствует обогащению газа основными горючими компонентами и повышению его теплотворности, и отрицательным — в случае ее поступления в кол-вах, препятствующих горению. Излагаются принципы геологич. и гидрогеологич. районирования газифицируемых месторождений Подмосковного бассейна. Г. Бонвеч

65555. **Предварительные результаты испытания наклоннонаправленных скважин. Паньковский В. И.,** Подземн. газифик. углей, 1958, № 1, 43—47

Приводятся результаты промышленного испытания нового способа бесшахтной подготовки подземных газогенераторов, подтверждающие возможность применения каналов, пробуренных в горизонтальном пласте для газификации угля. Г. Бонвеч

65556. **О создании аппаратуры радиоактивного предупредительного контроля при бурении наклонно-направленных скважин по угольному пласту. Соколов Д. А., Рогов Б. И.,** Подземн. газифик. углей, 1958, № 1, 60—62

Разработан и испытан макет скважинного прибора ВНИИПодземгаза, позволяющего контролировать положение ствола скважины относительно скрытых контактов «уголь-порода» путем изучения интенсивности естественного гамма-излучения вдоль скважины, пробуренной по угольному пласту. Г. Бонвеч

65557. **Промышленное использование газа, полученного при подземной газификации угля. Сасаки,** Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1956, **7**, № 10, 5—10 (японск.)

65558. **Гидрогенизация угля. Нода, Мацуда, Такахаси, Какудзэен** (Matsuda Takao, Takahashi Takashi, Kakuzen Tsuneo), J. Fuel Soc. Japan, 1957, **36**, № 365, 696—711 (японск.; рез. англ.)

Обсуждается процесс переработки угля путем гидрогенизации; предлагается способ совмещения гидрогенизации угля в жидкой фазе с реформингом получаемых продуктов. Рассмотрена возможность применения такого способа к углям Миики (Япония) и к различным углеводородам. А. Шахов

65559. **Продукты распада при гидрогенизации угля в мягких условиях. Сакабэ, Оути, Сасса, Хонда** (Sakabe Tsutomu, Ouchi Koji, Sassa Rokuro, Honda Hidemasa), Нэнре кекайси, J. Fuel. Soc. Japan, 1957, **36**, № 356, 712—722 (японск.; рез. англ.)

Проведена гидрогенизация углей с Cu-Ba-Cr-окис-

ным катализатором при начальном давлении H_2 100 *атм* и т-ре 360—370°. Растворимые в эфире продукты разделены на основную, кислую и нейтр. части и фракционированы после метилирования к-т, удаления восков и дегидрогенизации нейтр. части. Полученные продукты идентифицированы, для них определены мол. рефракция, теплоты сгорания и магнитные свойства. Показано, что полимерные в-ва, содержащиеся в указанных продуктах, имеют ароматич. структуру, характеризующуюся наличием 1—4 бензольных колец. В продуктах конденсации 53—63% атомов С находится в составе ароматич. колец. Библ. 60 назв. А. Шахов

65560. **Оборудование для гидрирования под высоким давлением. Мицукури,** Chem. Ind. (Japan), Кагаку когё, 1957, 8, № 2, 43—47 (японск.)

Рассматривается процесс гидрирования нефти, бурого угля, каменноугольной смолы под высоким давлением. А. Н.

65561. **Окисление лигнитов азотной кислотой до химических продуктов. (I). Оптимальные условия разложения лигнитов. Хигути, Араи, Асакава, Цуюгути** (Higuchi Kozo, Arai Takuzo, Asakawa Kazuo, Tsuyuguchi Michio), Нэнрё кёкайси, J. Fuel. Soc. Japan., 1957, **36,** № 365, 723—729 (японск.; рез. англ.)

Проведены опыты окисления лигнитов HNO_3 и показано, что в зависимости от продолжительности р-ции получаются различные выходы водорастворимых продуктов. Установлено, что оптимальными условиями для разложения лигнита являются конц-ия HNO_3 15—20% и длительность обработки 5—10 час. А. Шахов

65562. **Метод определения монтан-воска и выделения его из буроугольных битумов. Ковальский** (Nowa metoda oznaczania i wyodrębnie nia wosku i żywicy z bituminów wegla brunatnego oraz jej techniczne znaczenie dla rafinacji wosku montanowego. Kowalski Jerzy), Zesz. nauk. Politechn. wrocł., 1956, № 14, 57—67 (польск.; рез. русск., англ.)

Полученные путем экстракции из бурого угля сырые монтан-воск (МВ) и смола, кроме механич. примесей, содержат переменное кол-во не обладающих восковой или смоляной структурой в-в. При экстракции смесью бензола со спиртом в отношении от 50 : 50 до 80 : 20 их выход колеблется в пределах 5—30%. В основном это дегидрогуминовые к-ты и асфальтовые оксикислоты. Для разделения вышеперечисленных в-в разработан простой метод, основанный на осаждении примесей когазином и последующей перегонке. Отделение примесей позволяет повысить выход МВ при применении меньшего кол-ва осадителей и дает возможность рафинировать МВ с применением адсорбентов. У. Андрес

65563. **Промышленное использование сероводорода, содержащегося в каменноугольном газе. Андо** Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1957, 8, № 6, 16—23 (японск.)

65564. **Основы теории термического разложения твердого топлива. Митюрев А. К.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та по переработке сланцев, 1958, вып. 6, 266—293

Проведено совместное рассмотрение ур-ний теплопроводности и хим. кинетики при термич. разложении (ТР) твердого топлива и дано решение этих ур-ний. Выведен обобщенный критерий ТР, с помощью которого может быть охарактеризована кинетика ТР в области регулярного и иррегулярного тепловых режимов. Отмечается, что инженерные расчеты по кинетике ТР, для которых прежде всего необходимо определить время завершения процесса и кол-во затрачиваемого на него тепла, могут быть выполнены на основе выведенных ур-ний для центра куска или середины слоя. Библ. 15 назв. А. Вавилова

65565. **Плавкость золы каменных и бурых углей в зависимости от химического состава. Цорн** (Das Fließverhalten der Aschen von Stein- und Braunkohlen in Abhängigkeit von ihrer chemischen Zusammensetzung. Zorn Joachim), Brennstoff-Wärme-Kraft, 1957, 9, № 7, 323—325 (нем.)

Путем присадок удается провести жидкое шлакоудаление при сжигании углей, имеющих высокую т-ру плавления золы. Присадка небольших кол-в извести к каменным углям или же кремнезема или глины к бурым углям способствует жидкому шлакоудалению. Характеристикой плавкости золы является содержание $SiO_2 + Al_2O_3$. При содержании этих окислов в кол-ве 40—50% т-ра плавления золы равна 1100—1300°. Г. Стельмах

65566. **Экранированные топки с излучающими стенами, собранными из панельных горелок. Бахшиян Ц. А.,** Новости нефт. техн. Нефтепереработка, 1957, № 10, 27—30

Предложен новый тип нефтезаводской печи (приведена схема), конструктивной особенностью которой является устройство стены топки, собранной целиком из спец. панельных горелок, образующих сплошную излучающую поверхность с обеих сторон экрана. Такая конструкция позволяет повысить теплонапряжение поверхности нагрева в 2—3 раза, увеличить долю тепла за счет радиации в 1,5 раза и к. п. д. печи на 15—20%. А. Вавилова

65567. **Загрязнение атмосферы продуктами сгорания и спрос на бездымное топливо. Вудалл** (Atmospheric pollution and the demand for smokeless fuels. Woodall J. D. C.), Heat. and Air Treatm. Engr, 1957, **20,** № 12, 298—302 (англ.)

65568. **Метод контроля окисленности каменных углей. Веселовский В. С., Терпогосова Е. А., Алексеева Н. Д.,** Завод. лаборатория, 1958, **24,** № 2, 179—181

Разработан метод контроля окисленности коксующихся и энергетич. углей на основе ранее установленного свойства их сильно понижать т-ру возгорания (ТВ) в результате окисления. Метод состоит в определении разницы ТВ исходного угля и смеси его с бензидином (последний, адсорбируясь на поверхности угля, восстанавливает ТВ окисленного угля до ее значения для неокисленного угля). Описана схема прибора для определения ТВ углей. А. Вавилова

65569. **Результаты технического анализа каменных углей на влажность в зависимости от метода отбора и анализа проб. Хиссинк, Крейлен** (Zur technischen Wasserbestimmung in Steinkohlen im Zusammenhang mit Probenahme und Analyse. Hissink M., Kreulen D. J. W.), Brennstoff-Chemie, 1957, **38,** № 13—14, 217—218 (нем.)

Для уменьшения потерь влаги и снижения окисления угля рекомендуется применять 2-ступенчатый метод. Сначала отсеивают фракции сырого угля > 4 *мм*, имеющие повышенную влажность, а затем дробят крупные зерна до этой же величины и равномерно перемешивают оба материала. Точность 2-ступенчатого метода определения влажности выше одноступенчатого. Г. Стельмах

65570. **Характеристика степени термической обработки полукокса. Онусайтис Б. А., Козлова Н. И.,** Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 2, 181—183

Разработан метод определения степени термич. обработки полукокса на основе измерения его электросопротивления и установлена зависимость между электросопротивлением и выходом летучих в-в для образца полукокса. Метод позволяет рассортировы-

вать испытуемую пробу полукокса на любое число фракций с электросопротивлением в определенных узких пределах и может применяться в производственных условиях для контроля качества полукокса и теплового режима полукоксования. А. Вавилова

65571. **Испытание автоматического газоанализатора для определения бензольных углеводородов в коксовом газе. Бендик А. Т., Эйдельман А. Е.,** Кокс и химия, 1958, № 2, 38—40

В результате производственных испытаний автоматич. газоанализатора типа ОП-3301, принцип действия которого основан на свойстве бензольных углеводородов поглощать УФ-радиацию с длиной волны 230—270 *мμ* пропорционально их конц-ии, установлено, что прибор характеризуется высокой чувствительностью и стабильностью показаний, но испытуемый газ должен предварительно подвергаться тщательной очистке, так как примеси сильно влияют на смещение нулевой точки прибора. Даны схема и описание газоанализатора. А. Вавилова

65572 П. **Метод коксования и дробления кокса. Мартин** (Method of coking and grinding coke. Martin Homer Z.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2768938, 30.10.56

При коксовании углеводородных масел путем взаимодействия их с коксовыми частицами (КЧ) в псевдоожиженном состоянии часть КЧ выводится из процесса и поступает в трубопровод, куда подается вода для образования пара и охлаждения КЧ до ∼ 200°. Образовавшийся пар ускоряет движение КЧ, которые входят в камеру и с силой ударяются в плоскую мишень, вследствие чего происходит дробление их. Тонкие КЧ возвращаются в зону коксования, а крупные выводятся из цикла. Т-ра в камере коксования находится в пределах 480—870°. Вода вводится в трубопровод в кол-ве 0,1—0,5 *кг* на 1 *кг* КЧ. Пар, образовавшийся при этом, служит для перемещения КЧ по трубопроводу со скоростью 60—300 *м/сек*. Н. Гаврилов

65573 П. **Самоуплотняющиеся двери коксовых печей. Отто** (Self-sealing coke oven doors. Otto Carl). Пат. США 2778784, 22.01.57

Щелевые отверстия горизонтальных коксовых печей обычного типа снабжены металлич. рамой (Р), в которую входят двери камеры. Предлагаемое уплотнение состоит из тонкой металлич. полосы, прижатой своей внутренней плоскостью к бортам Р. Д. Цикарев

65574 П. **Очистка этаноламина. Дремал, Галстон, Холл** (Recovery of ethanolamines. Draemel Frederick C., Galstaun Lionel S., Hall Harry G.) [Tidewater Oil Co.]. Пат. США 2761818, 04.09.56

Предложен метод выделения этаноламина из его водн. р-ров (применяемых при сероочистке газа), загрязненных солями. Для этого р-р обрабатывается алифатич. спиртом, не смешивающимся с водой и содержащим 5—8 атомов С в молекуле. Образуются спирт. фаза, обогащенная этаноламином, и водн. фаза, содержащая соли. После разделения фаз к спирт. р-ру этаноламина добавляется вода и из смеси отделяется водн. р-р этаноламина. Спирт возвращается снова на очистку. Рекомендуется применять *н*-амиловый, метиламиловый, 2-этилбутиловый, *н*-гексиловый, 2-этилгексиловый, *н*-октиловый спирты. Н. Кельцев

См. также: Каталитич. переработка тв. топлива 64673. Очистка газов углепереработки 64681. Очистка сточных вод углепереработки 64863, 64864, 64866, 64868—64870.

ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И НЕФТИ. МОТОРНОЕ И РАКЕТНОЕ ТОПЛИВО. СМАЗКИ

Редактор *М. О. Хайкин*

65575. **Развитие нефтяной промышленности в Италии. Джирелли** (Italy sets new records. Girelli Alberto), World Petrol., 1957, 28, № 8, 105—106 (англ.)

Отмечается, что потребление нефти в Италии возросло с 17,6 млн. *т* в 1955 г. до 19,3 млн. *т* в 1956 г., а произ-во природного газа увеличилось на 25% и достигло 4,7 блн. *м*³. Развивается получение нефтехимич. продуктов; выпущен полимер пропилена под товарным названием Моплен, вырабатывающийся в кол-ве 5 *т* в сутки, причем произ-во его будет доведено до 20 *т* в сутки. Моплен отличается высокой термич. устойчивостью (> 150°), превышающей стойкость других термопластич. материалов, низкой плотностью, высоким сопротивлением изгибу, хорошим сопротивлением удару и большой химич. стойкостью. Е. Чечик

65576. **Документация по нефти и химии. Сигнальный библиографический бюллетень по литературе, поступившей в течение января — мая 1957 г. в библиотеку Центра по документации в нефтяной и химической промышленности РНР** (Documentarea în petrol şi chimie. Bul. semnalare bibliogr. Cuprinzînd mater. intrat în cursul luninor ian — mai 1957 in Bibliot. Centr. docum. ind. petrol. şi chim., 1957, № 1—2, 295 p.; № 3, 286 p., il.; № 4, 333 p.; № 5, 181 p.) (рум.)

65577. **Особенности химического состава нефти месторождения Озек-Суат. Митрофанов М. Г., Артемьева О. А., Лисицын П. С., Богданов Н. Ф., Бобкова Е. Н.** В сб.: Состав и свойства нефтей и бензино-керосиновых фракций. М., АН СССР, 1957, 200—208

Исследованные образцы озексуатской нефти из скважин 1, 2, 3 и 5 принадлежат к легким, высокопарафиновым, высокозастывающим, малосернистым нефтям и характеризуются необычно высоким содержанием парафина (П) (до 26%) и небольшим содержанием асфальто-смолистых в-в (2—5%). Бензиновые фракции этих нефтей с содержанием метановых углеводородов до 72%, ароматич. 4—23% на фракцию отличаются низким октановым числом. П концентрируется в компоненте дизельного топлива (фракция 300—370°) и в масляных дистиллятах (370—510°). Содержание П в компоненте дизельного топлива с т. пл. 32° составляет 27%, в дистилляте автола-6 с т. пл. 50° — 50%. Исследованные нефти содержат высококачественные масла, депарафинированный дистиллят автола-6 с т. заст.— 20° без очистки имеет индекс вязкости 82. Остаточное масло типа авиационного МС-20 с т. заст.— 11° обладает индексом вязкости 110. Из резюме авторов

65578. **Содержание солей в нефти. Нелсон** (Salt content of crude. Nelson W. L.), Oil and Gas J., 1958, 56, № 3, 155 (англ.)

Приведены данные о содержании солей в американских нефтях и нефтях других стран. Наиболее высоким содержанием солей отличаются Зап. Техасские нефти: 7,35 *кг/м*³. Мало солей содержат Венецуэльские нефти, характеризующиеся средним содержанием 0,18 *кг/м*³. В. Кельцев

65579. **Нефтехранилища без парогазовой подушки. Павловский** (Zbiorniki bez strefy gazowej. Pawłowski Henryk), Wiadom. naft., 1958, 4, № 1, 17—18 (польск.)

Краткое описание конструкций нефтерезервуаров с плавающими крышами. К. З.

65580. **Возможности повышения эффективности работы нефтеперерабатывающего завода. Цулка** (Možnosti zvyšování efektivnosti destilace ropy. Culka Pribyslav), Chem. průmysl, 1958, 8, № 2, 71—74 (чешск.)

На примерах нефтеразгонных атмосферно-вакуумных установок ЧНР рассмотрены технологич. возможности повышения производительности дистилляционных печей и колонн, а также снижения энергетич. затрат на этих установках. К. З.

65581. **Равновесия жидкость — жидкость при разделении углеводородных смесей. Дюранде** (Equilibres liquide — liquide à 25° C. Durandet J.), Rev. Inst. franç. pétrole, 1957, 12, № 11, 1161—1167 (франц.)

Исследование равновесия при 25° смесей $\beta\beta'$-оксидипропионитрила (I) и $\beta\beta'$-тиодипропионитрила (II) с *н*-гептаном и толуолом показало, что I и II могут быть использованы для разделения смеси ароматич. и легких парафиновых углеводородов. I дает более богатые ароматич. соединениями экстракты, чем II. Приведены физ. свойства указанных соединений. М. Пасманик

65582. **Применяемые в СССР методы обессоливания и обессеривания нефтей. Пикульский** (Metody odsalania i odsiarczania rop stosowane w Związku Radzieckim. Pikulski Józef), Wiadom. naft., 1958, 4, № 3, 59—60 (польск.)

Краткое описание бакинской установки по гидроочистке нефтей и внедряемых в СССР методов обессеривания, а также практикуемых способов антикоррозионной защиты резервуаров для нефтей и нефтепродуктов. К. З.

65583. **Замена сернокислотного способа очистки масляных дистиллятов адсорбционным методом МНИ. Гуревич И. Л.**, Материалы Межвуз. совещания по вопр. новой техн. в нефт. пром-сти, 1958, 2, 189—201

Разработан адсорбционный метод очистки дистиллятных и остаточных масел в перколяторе непрерывного действия, отличающийся от обычной перколяции тем, что в нем осуществлен противоток нефтепродукта и адсорбента, причем он ведется в условиях низких т-р и атмосферного давления. Отработанный адсорбент регенерируется путем экстракции смол кислородсодержащим р-рителем или выжига их горячим воздухом. Приведены схемы непрерывного противоточного перколятора МНИ и установки для непрерывной перколяции. А. Вавилова

65584. **Дорожные битумные смеси, их состав и приготовление. Тейлор** (Asphalt paving mixtures-their desing and composition. Taylor Norman H.), J. Indian Roads Congr., 1957, 22, № 2, 135—194 (англ.)

65585. **Расчет равновесия при распаде этана, пропана и бутана. Пич** (Berechnung der Gleichgewichte beim Zerfall von Äthan, Propan und Butan. Pietsch Herbert), Erdöl und Kohle, 1957, 10, № 10, 666—669 (нем.)

Приводится метод расчета равновесного состава газа при термич. распаде этана, пропана и бутана (без учета углеотложения) в области т-р 630—1030° и давл. 0,5—1,5 *атм*. Метод расчета проиллюстрирован на пример процесса распада бутана. Результаты расчета состава газовых смесей представлены графически. П. Коржев

65586. **Изучение возможности дезодоризации природного газа активированным углем и алюмогелем. Ромовачек, Гашек** (Zkoušení vhodnosti benzorbonu a kysličníku hlinitého k desodorisaci zemního plynu. Rowováček J., Gášek J.), Paliva, 1958, 38, № 2, 44—46 (чешск.; рез. нем., русск.)

В связи с каталитич. конверсией (на Ni-катализаторе) природного газа в Братиславе и Брно выявилась необходимость удаления из этого газа метил- или этилмеркаптана (М), применяемого в кол-ве 15—20 *мг/нм*^{3} для одоризации газа, поскольку М может отравлять катализатор. Были найдены изотермы адсорбции М активированным углем «Бензорбон» и алюмогелем. Показано, что даже при угле степень насыщения сорбента при 20° достигает только 0,12%, поэтому оба адсорбента признаны непригодными для поставленной цели. К. З.

65587. **Промышленное сжижение природного газа. Ледерман, Вильямс** (Commercial liquefaction of natural gas. Lederman Peter B., Williams Brymer), Oil and Gas J., 1957, 55, № 39, 97—102 (англ.)

Рассмотрены вопросы экономики сжижения природных газов, их транспорта и хранения в сжиженном состоянии. Н. Кельцев

65588. **О структуре поверхности газовой сажи. Окита** (Ohkita Kumakazy), Кагаку-но рёики, Kagaku-no-ryoiki, J. Japan. Chem., 1958, 12, № 1, 57—62 (японск.)

Обзор. Библ. 24 назв.

65589. **Развитие нефтехимических производств и качество моторных топлив. Эйбелл** (Will the «more abundant life» result in less abundant fuel? Abell Carl), Butane — Propane News, 1957, 19, № 1, 47, 49, 51, 53 (англ.)

Отмечается развитие в последнее время нефтехимич. пром-сти, базирующейся на газах нефтепереработки и природных газах. Кратко описываются продукты, получаемые из нефтяного сырья, и указывается на возможность одновременного снижения качества моторного топлива, так как из того же сырья готовятся антидетонационные добавки. Е. Чечик

65590. **К вопросу о применении современных топлив в автомобильных дизелях. Бланк Л. А.** В сб.: 4-й Междунар. нефт. конгресс. 7. М., Гостоптехиздат, 1957, 197—203

Приводятся данные по влиянию цетанового числа (ЦЧ) дизельного топлива (ДТ) на жесткость работы дизеля с цилиндром небольшого диаметра. В качестве ДТ был взят газойль термич. крекинга с ЦЧ 33 и он же с добавлением амилнитрата (ЦЧ 40). После 240 час. испытания двигатель работал нормально и никаких необычных отложений или износов не имело места. Автор отмечает, что увеличение отложений, связанное с применением ДТ крекингового происхождения, можно устранить применением современных масел и соответствующих сроков смены масла, а также добавлением соответствующих присадок. Б. Энглин

65591. **Об окислении гептана в карбюраторных двигателях. Мосс** (De l'oxydation de l'heptane dans les moteurs à allumage commandé. Mauss F.), Rev. Inst. franç. pétrole, 1955, 10, № 9, 1126—1133 (франц.)

65592. **О процессах воспламенения и горения в двигателях с воспламенением от сжатия. Свиридов Ю. Б.** В сб.: Поршневые двигатели внутр. сгорания. М., АН СССР, 1956, 115—135

65593. **Исследования реакций синтеза Фишера — Тропша по балансу углерода. Часть III. Дешпанде, Гхош, Шиварамайя, Субба-Рао, Вейнгертнер** (Investigations in Fischer — Tropsch synthesis reactions by C-balance. Part III. Deshpande P. K., Ghosh S. S., Shivaramaiah K., Subba Roo D. V., Weingaertner E.), J. Indian Inst. Sci., 1955, 37, № 4, A289—A303 (англ.)

На основании выведенных авторами ур-ний по балансу С произведена обработка опубликованных в литературе эксперим. исследований синтеза Фишера — Тропша на Co-, Fe- и Ru-катализаторах. Дан расчет

выходов и состава продуктов. Часть II см. РЖХим, 1957, 38752. Н. Лапидес

65594. Об азотированных катализаторах синтеза углеводородов из окиси углерода и водорода. Башкиров А. Н., Каган Ю. Б., Кирсанов Л. М., Тр. Ин-та нефти. АН СССР, 1957, 10, 269—274

Изучено 2 метода предварительной обработки Fe-катализаторов (К): восстановление при 1000, 800 и 450° и азотирование. Активность К характеризовалась т-рой синтеза и давлением, необходимыми для достижения заданной производительности. Установлено, что при высокотемпературном (1000°) восстановлении плавленых К, с последующим азотированием, получаются весьма активные механически прочные и селективно работающие К синтеза углеводородов из CO и H_2. Такие К обладают пониженной активностью в отношении вредной р-ции разложения CO. А. Вавилова

65595. Влияние нитрохлорирования на основные показатели минеральных смазочных масел С и Т. Болтенков Н. В., Шигабутдинова С. С., Тр. Туркм. с.-х. ин-та, 1957, 9, 523—525

Нитрохлорирование небит-дагского моторного масла Т, с добавлением 5,5% H_2SO_4 и пиридина при 130° в течение 3 час. с последующей обработкой бентонитом, позволяет улучшить это масло и довести его по качеству до автола 10. Образующийся при нитрохлорировании масла отход в кол-ве 14% является прекрасным сырьем для получения фенолформальдегидных смол. При аналогичной обработке небит-дагского машинного масла С его первоначальные свойства не изменяются. Рекомендовано проверить качество нитрохлорированного масла Т при работе карбюраторных двигателей и при сверхвысоких давлениях. Из резюме авторов

65596. Улучшение качества трансформаторных масел из эмбенского сырья. Липштейн Р. А., Михельсон А. Я., Новости нефт. техн. Нефтепереработка, 1958, № 1, 6—10

Приведены результаты лабор. исследований по улучшению качества трансформаторных масел (ТМ) из смеси эмбенских нефтей, выпускаемых з-дом им. Менделеева, путем использования антиокислительных присадок ВТИ-1 (параоксидифениламин) и алкилфенольной (2,6-ди-*трет*-бутил-4-метил-фенол). Установлена возможность эффективной стабилизации ТМ последней присадкой в кол-ве 0,2%. Присадка ВТИ-1 не рекомендуется для стабилизации указанных масел, так как при длительном хранении МТ с присадкой ухудшается их стабильность, а при старении выпадает осадок и увеличиваются диэлектрич. потери. Использование присадки ВТИ-1 для масел из апшеронских нефтей остается в силе, так как в них описанные явления не наблюдаются. Из резюме авторов

65597. Химия присадок к смазочным маслам и топливам. Доджсон (The chemistry of lubricating oil and fuel additives. Dodgson D. P.), Petroleum, 1958, 21, № 4, 119—123, 130 (англ.)

Краткий обзор различных присадок, применяемых для улучшения качества моторных масел, масел для гипоидных передач, индустриальных масел и топлив. Библ. 20 назв. М. Руденко

65598. Исследование поведения смазочных масел в двигателях, работающих на газе, в эксплуатационных условиях. Флойд (A field study of gas engine lubricants. Floyd C. M.), Lubricat. Engng, 1957, **13**, № 12, 647—650 (англ.)

Сообщаются результаты исследования поведения смазочных масел в течение нескольких лет эксплуатации двигателей, работающих на газе. А. Равикович

65599. Получение консистентных смазок путем сочетания мыл и твердых углеводородов с эфирами и силиконами. Билик Н. П., Вексер П. З., Новости нефт. техн. Нефтепереработка, 1958, № 1, 17—20

Показано, что все испытанные церезины (сураханский, шорсинский, грозненский и орский петролатумный) легко растворимы в диэфирах (ДЭ): дибутилфталате, диоктилфталате и диоктилсебацинате (I); лучшими, особенно по вязкости при —50°, оказались смазки, изготовленные на I + церезин, причем их физ.-хим. показатели почти аналогичны таковым для смазок, изготовленных на МВП. Загущение ДЭ мылами синтетич. жирных к-т дало смазки неудовлетворительного качества. В серии испытаний по применению в качестве загустителей стеаратов Li, Na, Ca, Mg, Zn, Ba, Fe и Al при загущении I стеаратами Ca (II) получены смазки с хорошими физ.-хим. показателями (при 15% II обеспечивается т. капл. ~ 100° и т-ра сползания 70—80°). Достаточно 15% II или 20% комбинированного мыльно-углеводородного загустителя (оптимальные значения), чтобы получить предохранительные смазки, обеспечивающие работу механизмов в пределах т-р от 80° до —50°. Установлена хорошая растворимость церезинов в силиконах (С). При соотношении церезина и С = 12 : 88 получены смазки, работоспособные при т-рах ниже —50°. Отрицательными характеристиками силиконовых смазок являются колл. стабильность и низкая т-ра сползания, которую можно улучшить добавлением к смазке 0,5% окисленного синтетич. церезина. При растворении в С мыл синтетич. жирных к-т консистентные смазки не получаются; исключением является Mg-мыла синтетич. к-т, образующие смазку, обладающую способностью уплотняться со временем с улучшением физ.-хим. характеристик. С одним из С получена более высокотемпературная смазка, обладающая хорошей адгезией к металлу. А. Нагаткина

65600. Исследование реологических свойств смазок с помощью вискозиметра, разработанного лабораторией фирмы Standard Oil Development Co. (США). Бриан (Etude des propriétés rhéologiques des graisses à l'aide du viscosimètre. S. O. D. Briant J.), Rev. Inst. franç. pétrole, 1956, **11**, № 1, 113—133 (франц.; рез. англ.)

65601. Установление присутствия отработанных масел по данным абсорбции в инфракрасном спектре. Унгар, Троццоло (Identification of reclaimed oils by statistical discrimination of infrared absorption data. Ungar Andrew, Trozzolo Anthony M.), Analyt. Chem., 1958, **30**, № 2, 187—191 (англ.)

Для определения свежих и отработанных моторных смазочных масел может быть использована функция *Q* адсорбции в ИК-спектре при длине волны 14 μ. Метод основан на значительно большей сложности состава отработанных масел по сравнению с исходными. А. Некрасов

65602. Спектры поглощения асфальто-битумных материалов. Швейер (Spectral absorption of asphaltic materials. Schweyer H. E.), Analyt. Chem., 1958, **30**, № 2, 205—209 (англ.)

Проведено исследование спектров поглощения некоторых асфальтовых материалов в УФ- и ИК-частях спектра. В качестве р-рителя для УФ-части использована смесь *н*-бутанол — изооктан 1 : 5, являющаяся хорошим р-рителем для асфальта в конц-ии 0,02 *г/л* и менее, при работе с спектрофотометром Бекмана. Для ИК-части спектра в качестве р-рителя применен CCl_4 для волн ~ 8 μ при работе с спектрофотометром Перкина-Эльмера. Описана методика приготовления р-ров и получения спектрограмм. Приведены результаты исследования некоторых асфальтовых материалов. А. Некрасов

65603. Об определении температуры размягчения по Кремеру — Сарнову. Плетке (Über die Bestim-

mung des Erweichungspunktes nach Kraemer und Sarnow. Pletke Karl), Bitum., Teere, Asph., Peche und verw. Stoffe, 1957, 8, № 9, 322—323 (нем.)

Автор отстаивает применение метода Кремера — Сарнова для определения т-ры размягчения битуминозных материалов, считая его не менее точным и более быстрым, чем определение по методу «кольцо и шар». Описаны усовершенствования прибора: спец. конструкция трубочек по типу прибора Убеллоде для определения т-ры каплепадения и контрольное электроприспособление для облегчения наблюдения начала т-ры размягчения, состоящее из реле, контрольных лампочек и контактных проволок. А. Кузьмина

65604 П. **Ингибирование трихлорацетатов антикоррозионными присадками. Торнберг, Соня** (Corrosion inhibited trichloroacetates. Thornberg Joseph E., Sonia Joseph A.) [Hooker Electrochemical Co.]. Пат. США 2740813, 3.04.56

В качестве антикоррозионных добавок к применяемым как деэмульгаторы нефтяных эмульсий растворимым в воде солям (щел., алкилсодержащим и др.) трихлоруксусной к-ты предложены различные металлич. фосфаты (мета-, пиро- и др.), диспергируемые в трихлорацетате в кол-ве 0,3—1 вес.%. З. Векслер

65605 П. **Резервуар для летучих жидкостей. Бухуолл, Питерсен** (Tank construction for volatile liquids. Buchwald Erwin R., Petersen John L.) [The Standard Oil Co.]. Пат. США 2756898, 31.07.56

Предлагается конструкция резервуара для легколетучих жидкостей, разделенного вертикальными стенами на отсеки, заполняющиеся и опоражнивающиеся снизу. Во избежание образования фонтана над впускным отверстием имеется горизонтальная перегородка, поддерживающая стенка которой позволяет жидкости проходить только в направлении вертикальных стенок. Е. Чечик

65606 П. **Способ переработки сырой нефти. Барр, Браун, Бернсайд, Джаниг** (Integrated refining of crude oil. Barr Frank T., Brown James W., Burnside Harvey E., Jahnig Charles E. [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2773017, 04.12.56

Сырую нефть вводят в зону (З) первой фракционной дистилляции (I). Кубовые остатки, кипящие выше 260°, поступают во вторую З фракционной дистилляции (II), т-ра в которой поддерживается на уровне 315—480°, давление атмосферное. Отсюда фракция, кипящая выше 425°, подается в З конверсии (III), в которой находится плотный взвешенный слой инертных твердых в-в, служащих теплопередаточной средой. Т-ра слоя 425—590°. Здесь происходит конверсия в кокс и углеводородные пары, кипящие выше 200°. Последние, без охлаждения, вместе с газойлем из II, поступают в З каталитич. крекинга (IV) с псевдоожиженным катализатором (К) при т-ре порядка 454—593°, где образуются продукты каталитич. конверсии с более низкими точками кипения. Их без охлаждения возвращают в II, фракцию крекинг-бензина выводят из верхней части II. К из IV подают в З регенерации (V) и выжигают отложения кокса при т-ре 565—675°. Регенерированный К возвращают в IV. По пути в теплообменнике К отдает избыточное тепло мелкораздробленному инертному в-ву из III. Часть фракции из II может быть возвращена в I и использована для испарения лигроина и легких фракций из сырой нефти. Часть газойля из II может поступать в III, а часть непосредственно в IV. Теплообмен между К из V и твердым в-вом из III может происходить при непосредственном контакте. В этом случае разделение производят отмучиванием, К отводят вверх, а твердое в-во вниз. М. Пасманик

65607 П. **Процесс конверсии с применением нагретых твердых частиц. Датчер, Аллеман** (Process for conversion of reactant materials with the use of heated pebbles. Dutcher Harris A., Alleman Carl E.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2776249, 01.01.57

По патентуемому методу конверсии углеводородов движущуюся массу твердых частиц (I) нагревают до требуемой высокой т-ры, пропуская через I горячие газы. I самотеком опускается через зону р-ции. Частицы, размером 60—200 меш, которые могут быть псевдоожижены, с более низкой т-рой вводят в верхнюю часть зоны р-ции так, что они образуют слой над I. Углеводороды проходят через I снизу вверх; продукты конверсии движутся затем через верхний слой со скоростью, достаточной для поддержания слоя в псевдоожиженном состоянии (> 0,15 *м/сек*); реакционные газы при этом охлаждаются, смолистые материалы конденсируются и оседают на поверхности твердых частиц, которые выводят из зоны р-ции и регенерируют, с выжиганием С-содержащих осадков. Охлажд. регенерированные частицы возвращают в верхний слой зоны р-ции. I выводят снизу, а охлажд. продукты р-ции — сверху. По этому методу можно в частности из N_2 и O_2 получить NO; для этого I нагревают до 1650—2450°, а частицы мелкой фракции вводят с достаточно низкой т-рой для охлаждения реакционных газов до 815—1370°; при пропускании через слой I воздуха N_2 реагирует с O_2, образуя NO. Приведены варианты технологич. схем и аппаратуры. М. Пасманик

65608 П. **Метод и аппаратура для конверсии углеводородов. Бергстром, Сорф** (Method and apparatus for effecting conversion of hydrocarbons. Bergstrom Eric V., Sorf Edward J.) [Socony Mobil Oil Co., Inc.]. Пат. США 2772225, 27.11.56

Предложен метод проведения высокотемпературной конверсии углеводородов с получением газообразных продуктов, а также введение и вывод гранулированного контактного материала (I). I вводят в зону р-ции, пропускают в виде компактного столба вниз, вводят углеводороды и выводят газообразные продукты. Столб I должен быть ограниченного сечения и достаточной длины, чтобы помешать газам проникнуть в зону р-ции или выйти из нее. В столбах I, ниже реакционной зоны, при несколько большем давлении, чем в зоне р-ции, вводят газ, не активный в условиях зоны р-ции (напр., CO_2). Второй газ, активный в зоне р-ции (напр., водяной пар), вводят в I ниже уровня введения первого газа при несколько более низком давлении, чем давление первого газа, и отводят смесь обоих газов из I ниже уровня введения второго газа при несколько более низком давлении, чем в предыдущей зоне. Также выводят и I. Аналогичным образом осуществляется и подача I в зону р-ции. В случае получения в результате р-ции продуктов, нестабильных при т-ре реакционной зоны, рядом со столбом I, нагретого до нужной т-ры, движется столб более холодного I таким образом, что вокруг горячей зоны р-ции образуется зона охлаждения. Углеводороды попадают в горячую зону, а продукты их конверсии проходят через более холодную. Патентуется и спец. аппаратура для проведения этого процесса. М. Пасманик

65609 П. **Крекинг изобутилена с водяным паром, с получением замещенных ацетиленов и диолефинов. Хаппел, Марсел** (Cracking of isobutylene with steam to produce substituted acetylenes and diolefins. Happel John, Marsel Charles J.), Пат. США 2763703, 18.09.56

Сырье, содержащее изобутилен (I), смешивают с ⩾ 50 мол. % водяного пара (ВП) и подвергают пиро-

лизу при 800—900°. Время контакта 0,01—10 сек. Пример. Подогретую смесь газов, содержащую 10 мол. % I и 90 мол. % ВП, пропускают через трубку из нержавеющей стали при т-ре 850—900° и времени контракта 0,05—0,5 сек. Продукт быстро охлаждают подачей дополнительного кол-ва ВП. За один проход 5,6 мол. % I превращается в метилацетилен и примерно столько же образуется аллена. Продукт, кроме того, содержит CH_4, H_2, неизрасходованный I и небольшое кол-во других углеводородов. Метилацетилен находит применение при сварке, для хим. синтезов и как топливо для ракетных двигателей. М. Пасманик

65610 П. Процесс реформинга. Бертон, Риблетт (Reforming process. Burton William P., Riblett Earl W.) [The M. W. Kellogg Co.]. Пат. США 2768933, 30.10.56

Реформируемый лигроин контактируют с восстановленным Мо-катализатором, который приготовляется смешением NH_4-молибдата с Al_2O_3 и прокаливанием при 675—870°. Образовавшийся MoO_3 восстанавливают до Mo_2O_3 газом, содержащим водород и 0,5—6% H_2O при 500—520°, в течение 3 мин.— 4 час. (предпочтительно 6 мин.— 1 час). H_2 подается в кол-ве 0,62—620 н.*м³/кг* катализатора. Реформинг ведут при 450—560°, давл. 3,5—35 *ати*, скорости подачи 0,1—2,0 (вес. кол-во) и кол-ве H_2 175—1320 н.*м³/м³*. В зоне р-ции возможно присутствие 0,1—3 мол. % H_2O. С. Розеноер

65611 П. Метод каталитического реформинга бензиновых углеводородов, содержащих нафтены. Хензель, Геролд (Verfahren zur katalytischen Umformung von naphthenhaltigen Benzinkohlen-wasserstoffen. Haensel Vladimir, Gerhold Clarence George) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 1001790, 18.07.57

Предложен метод гидроформинга бензиновых углеводородов, содержащих нафтены при 400—540° под давлением с катализатором, основными составными частями которого являются Pt и Al_2O_3, а также небольшие кол-ва галоидов. Бензин, выкипающий при 35—220°, разделяется фракционированием на высоко- и низкокипящую фракции, которые для уменьшения дезактивации катализатора подвергаются гидроформингу раздельно. Переработка высококипящей фракции производится при парц. давлении водорода, $P^{I} = 13{,}5—82$ *ат*, а переработка низкокипящей фракции при парц. давлении водорода $P^{II} = 8—68$ *ат*, причем $P^{I} - P^{II} \geqslant 8$ *ат*. Содержание галоида в катализаторе при переработке низкокипящей фракции больше, чем при переработке высококипящей фракции. Относительная интенсивность (*RI*) условий переработки низкокипящих фракций примерно в 10 раз выше условий переработки высококипящих фракций.
Н. Кельцев

65612 П. Гидроформинг в псевдоожиженном слое. Маттокс (Fluid hydroforming process. Mattox William J.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2756187, 24.07.56

Способ гидроформинга углеводородов, выкипающих в пределах, характерных для моторного топлива, в псевдоожиженном слое мелкоизмельченного катализатора — окиси металла VI группы периодической системы на носителе (напр., MoO_2 на Al_2O_3 или Zn-алюминате) при 455—495° и давл. 3,5—35 *ат*. Поток отработанного катализатора непрерывно выводится из псевдоожиженного слоя и регенерируется выжигом углеродистых отложений в зоне регенерации при 620—675°. Горячий регенерированный катализатор продувается сухим инертным газом, охлаждается до т-ры в реакторе, смешивается с парами углеводородов (сырья), и смесь быстро вводится в слой катализатора в зоне гидроформинга. Н. Кельцев

65613 П. Высокооктановый бензин — продукт двухступенчатого процесса. Тайсон (Two stage high octane gasoline product. Tyson Charles W.) [Esso Fesearch and Engineering Co.]. Пат. США 2769769, 06.11.56

Процесс получения высокооктанового бензина в двухступенчатой системе, включающий гидрокрекинг и гидроформинг. Исходный газойль в зоне гидрокрекинга контактируют с катализатором (К), содержащим сернистый Ni (I) и сернистый W (II) на алюмосиликагеле. Весовое отношение I : II = 2 : 1. I + II = 10 вес. % от геля. Одновременно в зону гидрокрекинга подается содержащий водород газ, полученный в системе, при т-ре 425—510°, давл. 140—210 *ата* и скорости подачи 0,2—2,0 *кг* сырья на 1 *кг* К в час. Из продуктов гидрокрекинга выделяется фракция с концом кип. до 200°, которая в зоне гидроформинга контактирует с К/Pt на активной Al_2O_3 состава (вес. %) Pt 0,2—2,0; B_2O_3 0,1—10; HF 0,1—10. В зону гидроформинга подается водородсодержащий газ в кол-ве от 176 до 1056 н. *м³* H_2 на *м³* жидкого сырья. Условия гидроформинга: 465—520°, 7—35 *ати*, скорости подачи 0,2—5,0 *кг* сырья на 1 *кг* К в час. Потери B_2O_3 и HF, вследствие испарения, компенсируются подачей в зону гидроформинга этих реагентов. Из продуктов гидроформинга сепарацией выделяется H_2, возвращающийся в зону гидрокрекинга, и высокооктановый бензин. Процессы гидрокрекинга и гидроформинга могут протекать как в неподвижном слое, так и в псевдоожиженном слое К. С. Розеноер

65614 П. Способ и катализаторы гидрогенизации ароматизированных и сернистых углеводородных масел. Нодзаки (Hydrogenation of aromatics and sulfurbearing hydrocarbon oils and catalysts therefor. Nozaki Kenzie) [Shell Development Co.]. Пат. США 2758957, 14.08.56

Гидрогенизацию проводят при давл. 20 *ат* и т-ре 360—450° в присутствии Ni—Mo-катализатора, получаемого пропиткой γ-Al_2O_3 растворимыми соединениями Ni и Mo (напр., Ni-ацетатом) с последующей прокалкой их до превращения в окиси и обработкой в течение ≥0,5 часа при т-ре > 110°, но < 215° смесью H_2 и H_2S состава в молях от 1 : 1 до 40 : 1. Мол. соотношение Ni : Mo должно быть от 0,25 : 1 до 0,66 : 1. Гидрогенизацию можно вести как в жидкой, так и в паровой фазе, с неподвижным или суспендированным катализатором. Активность его в 2—4 раза выше стандартного Co—Mo-катализатора. М. Пасманик

65615 П. Способ и аппаратура для перемещения тонкоизмельченных твердых материалов. Каулакис, Паппас (Procédé et appareil pour traiter des solides finement divisés. Kaulakis Arnold F., Pappas George F.) [Standard Oil Development Co.]. Франц. пат. 1113298, 26.03.56

Для осуществления циркуляции твердого тонкоизмельченного материала (М) между двумя рабочими зонами, в которых М находится в псевдоожиженном состоянии, М выводится из первой зоны в псевдоожиженном состоянии в виде столба, в нижней части которого создается гидростатич. давление, и поступает из нижней части этого столба в затвор, в котором поддерживается необходимое кол-во М в псевдоожиженном состоянии. М выводится из верхней части затвора, выше уровня ввода его в затвор, и подается во вторую зону аппарата, причем скорость циркуляции регулируется путем изменения плотности потока псевдоожиженного М. Аналогично М передается из второй зоны в первую. Н. Богданов

65616 П. Аппарат для нагревания твердых частиц. Финдли (Pebble heater. Findlay Robert A.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2779658, 29.01.57

Патентуется метод и аппарат для нагревания твер-

дых частиц (ТЧ). Аппарат состоит из вертикального цилиндра с расположенной вверху камерой, в верхнюю часть которой вводят горячие ТЧ, нагревающие конвертируемый газ. Под действием силы тяжести ТЧ перемещаются вниз в форме сплошной газопроницаемой массы и по выходе из цилиндра поступают в нижнюю часть вертикального трубопровода — пневмоподъемника, куда вводится также горячий газ, полученный сжиганием горючего вне аппарата и имеющий т-ру порядка 1090—1760°; газ подает ТЧ, нагревая их, в сепаратор, из которого ТЧ снова подаются в аппарат, а газ поступает во второй сепаратор, затем проходит через ряд теплообменников и снова используется в процессе. Основной подогрев газа может происходить в трубчатой печи. Дана схема.

М. Пасманик

65617 П. Способ производства обогащенного водородом газа. Д ж е й н у э й (Method for making gas rich in hydrogen. J a n e w a y P r i c e W., J r) [United Gas Improvement Co.]. Пат. США 2743171, 24.04.56

По предложенному способу на первой стадии цикла сжигают жидкое топливо и горячими продуктами горения нагревают 1-ю, 2-ю зону и каталитич. зону (КЗ). Во второй стадии водяной пар (возможно в смеси с воздухом) проходит 1-ю зону и поступает в КЗ, куда подаются газообразные углеводороды, прошедшие предварительно 2-ю зону. В КЗ проходит эндотермич. р-ция между паром и углеводородами с образованием газа, богатого H_2 и CO. Г. Марголина

65618 П. Процесс получения сульфокислот, растворимых в масле. **Г и л б е р т, В е л д х ё й с** (Process for preparing oilsoluble sulfonic acids. G i l b e r t E v e r e t t E., V e l d h u i s B e n j a m i n) [Allied Chemical & Dye Corp.]. Пат. США 2769836, 06.11.56

Сырой экстракт сольвентной очистки тяжелого смазочного масла (продукта перегонки) контактируют одноступенчато с SO_3 при 10—70°, в присутствии 25—500 вес. % инертной жидкости — нитро- и хлороmоноциклич. ароматич. и хлорированными алифатич. углеводородами (напр., нитробензолом, хлористым этиленом, монохлорбензолом). П р и м е р. 491 ч. экстракта фурфурольной очистки деасфальтизированного C_3H_8 вакуум-остатка, с вязкостью 74 *сст* при 99° и мол. в. 490, смешивали с 250 ч. $C_6H_5NO_2$; при перемешивании образовался гомог. р-р, в который затем в течение 15 мин. при 42—53° добавляли смесь паров SO_3 (35 об. %) с сухим воздухом. Из сульфированной смеси перегонкой с вод. паром отгоняли $C_6H_5NO_2$. Выход сульфокислот, растворимых в масле, 51% от экстракта.

С. Розеноер

65619 П. Производство ароматизированной смолы. **С т и л, М о р р и с о н** (Production of aromatic tar. S t e e l e C l e l l i e T., M o r r i s o n C a r l G.) [Esso Research and Engng Co.]. Пат. США 2764527, 25.09.56

Предложен способ получения ароматизированной смолы для произ-ва сажи путем 2-ступенчатого крекинга газойля прямой гонки. Сырье крекируется в псевдоожиженном слое катализатора с получением моторного топлива, промежуточного дистиллата и более высококипящего продукта для повторного крекинга (уд. в. 0,933—0,934), который подвергается затем термич. крекингу (ТК) при 500—510° и давл. 20—40 *атм*. Продукты ТК разделяются в сепараторе при повышенном давлении на пары и жидкость. Пары выводятся при 425—440°, а жидкость при 420—432°. Выделенная жидкая фракция подвергается однократному испарению и отгонке с паром при атмосферном давлении и затем сепарации на пары и жидкость: пары выводятся при 388°, а жидкость при 300°; последняя жидкая фракция является указанной выше ароматизированной смолой. ТК частично проводится в обогреваемой снаружи суженной линии при времени пребывания, соответствующем проходу 6—16 объемов холодного масла на 1 объем пространства крекинга в час при т-ре крекинга. ТК заканчивается в расширенной реакционной зоне при общем времени пребывания, соответствующем проходу 0,5—1,2 объемов холодного масла на общий объем указанной линии и реакционной зоны при ТК в час. Даны схемы процесса.

В. Кельцев

65620 П. Получение не вызывающих коррозию лигроинов путем реакции очищенных лигроинов с молибдатами бария или цинка. **А н н а б л, Х е й н с** (Preparation of non-corrosive naphthas by reacting refined naphtha with barium molybdate or zinc molybdate. A n n a b l e W e l d o n G., H a i n e s R o b e r t M.) [The Pure Oil Co.]. Пат. США 2769757, 6.11.56

Способ получения спец. нефтяных лигроинов-растворителей из очищ. смесей углеводородов с содержанием общей S не более 0,16 вес.%. Исходное сырье контактируют с 5—10 вес.% молибдата Ba или Zn на Al_2O_3, при 200—260°, предпочтительно 230°. Из продуктов р-ции выделяют спец. сольвент-нафту с отрицательной пробой на S (медная пластинка). Если исходный сырой лигроин, содержит общей S свыше 0,16%, проводится предварительное удаление S при 370—420°, в присутствии обессеривающего катализатора. П р и м е р. Сырой, корродирующий техасский лигроин пропускают через молибдат Zn на Al_2O_3 при 230°, атмосферном давлении и объемной скорости 1,0. В результате очистки содержание S-соединений снизилось (вес.%): RSH-S до 0; R_2S_2 до 0; R_2S-S от 0,076 до 0,036; остаточная S 0,009, без изменений; общая S от 0,163 до 0,045.

С. Розеноер

65621 П. Селективная экстракция при помощи аммиака. **Ф е н с к е** (Ammonia extraction process. F e n s k e M e r r e l l R.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2721164, 18.10.55

Экстракцию нефтепродукта, напр. лигроина (Л), каталитич. крекинга с т. кип. 90—230° или фракции для повторного каталитич. крекирования с т. кип. 220—425°, проводят контактированием его с селективным р-рителем (СР), состоящим из жидкого NH_3 в кол-ве, напр., 50—90% и одного или нескольких дополнительных р-рителей, преимущественно монометиламина (I), при т-ре 16—66° и давл. 7—24,6 *ат*. Получают рафинатный слой, содержащий в основном неароматич. углеводороды, и экстрактный слой (ЭС), представляющий р-р углеводородов (У), в основном ароматич., в СР, с конц-ией $\leqslant 25\%$ (20—25%) У. Отделенный ЭС дополнительно охлаждается до т-ры $< -70°$ (от —18° до —40°), достаточной для осаждения $\geqslant 90\%$ растворенных в нем У и выделения регенерированного СР, который направляют обратно на экстракцию. Из регенерированного СР можно дополнительно удалить растворенные в нем У ($\leqslant 3\%$) контактированием его с фракцией, содержащей в основном насыщ. У, т-ра кипения которых разнится от т-ры кипения растворенных У на $\geqslant 110°$, напр., с фракцией C_6—C_8 в кол-ве 12,5—100 об.% на СР или с насыщ. У с т. кип. $\geqslant 315°$. Осажденные из ЭС при охлаждении У и рафинатный слой отпаривают от NH_3, который возвращают в процесс. В качестве дополнительных р-рителей можно применять H_2O, спирты, гликоли, эфиры, низкомолекулярные алифатич. амины, анилин и пиридин. Охлаждение ЭС можно производить частично или полностью за счет испарения из СР части NH_3, напр. до 5%. П р и м е р. Из Л было получено 85% ароматич. углеводородов 92%-ной чистоты контактированием Л в многоступенчатом экстракторе с СР, состоящим из NH_3, 15% I и 5% H_2O, при т-ре выхода ЭС 25° и соотношении СР: Л = 6 : 1. ЭС, содержавший 25% У, охлаждали до —18°, полу-

чили СР с 3% У, при контактировании 8 ч. этого СР с 1 ч. У мол. в. ~ 250, содержание У в СР было снижено до < 1%. Дана схема процесса. А. Равикович

65622 П. Очистка раствором плумбита натрия. Калиновский, Магерян (Doctor process. Kalinowski Mathew L., Maguerian Garbis H.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2773010, 4.12.56

Патентуется следующий процесс докторской очистки: к S-содержащему дистиллату нефти, кипящему ниже 399°, добавляют 0,001—0,1 вес.% первичного алифатич. амина не менее чем с 8 атомами С; вторичных алифатич. аминов, содержащих не менее 5 атомов С; третичных алифатич. аминов, содержащих не менее 3 атомов С в каждой алифатич. группе (напр., 3-*н*-бутиламин) и обрабатывают р-ром плумбита Na в присутствии свободной S в кол-ве, достаточном для удаления S из дистиллата. Затем плумбитный р-р отделяют от очищ. дистиллата, содержащего амин. При очистке S-содержащей фракции термич. крекинга, кипящей в интервале т-р 93—199°, при 38° добавляли 4 об.% свежего р-ра 1,8 *г* PbO на 100 *мл* и теоретич. кол-во S. Перемешивание продолжали до полного обессеривания фракции, декантировали и промывали водой до удаления следов PbO. Воду удаляли, пропуская нефть через фильтровальную бумагу. Анализ на S дал отрицательный результат. М. Пасманик

65623 П. Комбинация процесса каталитического гидрообессеривания и неглубокого дегидрирования высокосернистых углеводородных смесей. Аннабл, Хатчингс, Лукас (Combination process for catalytic hydrodesulfurization and mild dehydrogenation of high sulfur hydrocarbon mixtures. Annable Weldon Grant, Hutchings Le Roi E., Lucas Kenneth) [The Pure Oil Co.]. Пат. США 2769761, 6.11.56

Процесс получения улучшенных спец. лигроинов — р-рителей из нефтяных углеводородных смесей, содержащих корродирующие S-соединения, напр., из лигроина прямой гонки с пределами кипения 40—90° с содержанием общей S ~ 0,3 вес.%. Исходное сырье подвергается каталитич. гидрообессериванию, в присутствии молибдата Co, при условиях, обеспечивающих конверсию S-соединений в H_2S (400°, 17,5 *ати*; объемная скорость жидкого сырья 1,0). Продукты гидроочистки стабилизуются с удалением H_2S. Полученный высокоочищенный продукт дегидрируется при 470°, 17,5 *ати* и объемной скорости 1,0, в присутствии катализатора, состоящего из смеси 2 молей сернистого Ni и 1 моля сернистого W. Из продуктов дегидрирования выделяются спец. лигроины — р-рители, с повышенной растворяющей способностью и с отрицательной пробой на медную пластинку. С. Розеноер

65624 П. Процесс гидрообессеривания продуктов коксования. Суитсер, Уэйкарт (Process for hydrodesulfurization of coker products. Sweetser Summer B., Weikart John [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2769754, 6.11.56

Процесс двухступенчатой гидроочистки смеси фракций моторного топлива 120—220° и газойля, полученных коксованием тяжелых нефтяных остатков. К исходному сырью добавляется водород. Смесь в газожидкостной фазе проходит через начальную зону гидрообессеривания, при 340—370°. Выходящие продукты разделяются в аппарате горячей сепарации на паровую фазу (углеводороды, кипящие ниже 200—400°, предпочтительно с концом кипения 315—370°) и жидкую фазу (углеводороды, кипящие > 200—400°). Из паров после охлаждения и сепарации удаляется водород. Жидкость горячей сепарации смешивается с водородом и проходит вторичную зону гидрообессеривания при 370—400°. Из продуктов вторичной зоны выделяется водород. Из смеси обессеренных продуктов выделяются фракции, кипящие в пределах кипения моторного топлива и газойля. С. Розеноер

65625 П. Способ удаления мышьяка из углеводородного сырья для реформинга с катализатором — благородным металлом. Меррей, Плачч (Process for removing arsenic from a hydrocarbon feed oil used in a reforming process employing a noble metal as catalyst. Murray Maurice J., Plagge Howard A. [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2779715, 29.01.57

При конверсии (реформинге бензинов, получении ароматич. углеводородов из нафтенов) As-содержащего углеводородного сырья последнее предварительно обрабатывают каким-либо из щел. материалов: NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$, Na_2CO_3, фосфаты щел. и щел.-зем. металлов. После обработки выделяют фракцию, содержащую < 0,0000015—0,000005% As и подвергают ее конверсии (реформингу, дегидрированию) в присутствии катализатора, состоящего из Al_2O_3 и Pt. Пример. После обработки прямогонного дистиллята с пределами кипения 45—185° 20%-ным р-ром KOH в метиловом спирте содержание As в нем уменьшилось с 0,0008 до 0,0000015%. Г. Марголина

65626 П. Способ и аппаратура для выделения парафина из углеводородных масел. Лангнер (Verfahren und Vorrichtung zum Abtrennen von Paraffin aus paraffinhaltigen Kohlenwasserstoffölen. Langner Hans) [Edeleanu G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 934660, 3.11.55

Для выделения парафина из углеводородных масел доп. к пат. 928726 (РЖХим, 1957, 2020) предложено масло и р-ритель распыливать форсунками в объеме башни, имеющей конич. нижнюю часть. Т-ра впрыскиваемого р-рителя поддерживается ниже т-ры плавления выделяемого парафина. В. Кельцев

65627 П. Усовершенствование непрерывного метода отделения парафина с помощью мочевины. Дои Ацуми, Киёмия Тоси, Тагами Рёкити [Мицубиси сэкию кабусики кайся]. Японск. пат. 3927, 28.05.56

При депарафинизации тяжелых нефтепродуктов с помощью водн. р-ра мочевины (I) предложено добавлять катализатор р-ции образования аддуктов I (метилэтилкетон (II)) в каком-либо легком р-рителе (бензол, легкие углеводородные фракции). После проведения депарафинизации избыток I остается в водн. слое, а р-р II легко регенерируется ректификацией. Необходимое кол-во II < 10% по отношению к депарафинизируемому нефтепродукту. Пример. Обрабатывали 250 *г* нефтепродукта р-ром 300 *г* I в 200 *г* воды при добавлении р-ра 25 *г* II в 50 *г* технич. бензола 1 час при 35°. Отделено 9,5% парафина; т. заст. рафината —15° (исходного +10°). Регенерировано 73,2 *г* р-ра II в бензоле. Ю. Ермаков

65628 П. Метод выделения парафинов из углеводородных масел. Хоппе, Франц (Verfahren zur Abtrennung von Paraffinene aus Kohlenwàsserstoffölen. Hoppe Alfred, Franz Hermann) [Edeleanu G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 1000951, 18.07.57

Предложен метод выделения парафинов из углеводородных масел обработкой конц. водн. р-ром мочевины (I) в присутствии р-рителя масла. Для ускорения образования кристаллич. аддуктов (A) парафинов с I р-р масла смешивается с горячим водн. р-ром I (содержание H_2O от 10 до 40%). Т-ра кипения р-рителя масла находится в области оптимальной т-ры процесса, благодаря этому возможно поддерживать оптимальную т-ру в реакционной зоне испарением части р-рителя. Процесс проводится при перемешивании. Образовавшийся твердый A выделяется осаждением или фильтрованием, из жидкой фазы отгоняется р-ритель; парафины выделяются быстрым разложением A при

70—80° с помощью горячего водн. конденсата, нагрева в теплообменниках и острого пара. Выделившийся при этом слой жидких парафиновых углеводородов отделяется, а р-р I выпариванием доводится до требуемого содержания воды ~ 30 вес. %, после чего смешивается при 70—80° с маслом и возвращается в процесс; часть водн. конденсата, выделяющегося при выпаривании р-ра I, применяется для разложения А I с парафинами. В качестве р-рителя масел рекомендуются галоидные соединения углеводородов (напр., CH_3Cl) в кол-ве 50—200 объемов на 100 объемов масла.

Н. Кельцев

65629 П. Башня для выделения парафина из углеводородных масел. Мелисс (Sprühturm zur Durchführung des Verfahrens zur Abtrennung von Paraffin aus paraffinhaltigen Kohlenwasserstoffölen. Meliss Kurt) [Edeleanu G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 936645, 16.12.55

В дополнение к пат. 928726 (РЖХим, 1957, 2020) предложено к оросительной башне присоединять нежестко воронку с рубашкой или карманом для охлаждения, снабженную приспособлением, с помощью которого осуществляется непрерывное встряхивание воронки.

Б. Энглин

65630 П. Фильтр для жидких углеводородов и аналогичных продуктов. Ленц (Filter für flüssige Kohlenwasserstoffe u. dgl. Lentz Anton) [Heinrich Lanz A.-G.]. Пат. ФРГ 1001972, 11.07.57

Конструкция фильтра для жидких углеводородов и других продуктов, состоящая из предварительного и тонкого фильтров, оба фильтра расположены в одном кожухе концентрически один относительно другого. Фильтры заполняются фильтрующим материалом и опорожняются независимо друг от друга. Углеводороды последовательно проходят сначала через внешний полый цилиндр с фильтрующим материалом (предварительный фильтр), затем через внутренний полый цилиндр с фильтрующим материалом (тонкий фильтр) и выводятся по вертикальной трубе, расположенной по оси аппарата.

Н. Кельцев

65631 П. Получение битума из нефтяных остатков. Дзинрики Йосиюки. Японск. пат. 1319, 25.02.56

Остаток сернокислотной очистки нефти после удаления из него серной к-ты (связанной и свободной) обрабатывают паром при 100—140° при добавлении разб. р-ра $Ca(OH)_2$ в качестве катализатора. Пример. Перемешивали 100 *кг* кислого гудрона нефти со 100 *кг* воды, загрузили в котел, при перемешивании нагревали при 147° 20 мин.; сульфогруппы в остатке при такой обработке замещаются гидроксильными. Получили 70 *кг* остатка, не содержащего серной к-ты. К этим 70 *кг* добавили 70 *кг* 1,5%-ного р-ра $Ca(OH)_2$, перемешали, загрузили в котел, нагрели острым паром и выдержали 10 мин. при 130°. Продукт слили со дна аппарата при 140° в котле дали ему отстояться; получили 60 *кг* битума с т. размягч. 75°, степенью пенетрации 30; 98% растворяется в CCl_4, содержание $Ca(OH)_2$ 0,01%.

Ю. Ермаков

65632 П. Способ окисления битумов. Хардман (Process for oxidizing asphalts. Hardman Harley F.) [The Standard Oil Co.]. Пат. США 2776932, 8.01.57

Метод обработки сырья для произ-ва битума (Б) при повышенной т-ре в присутствии ~0,1—5,0 вес. % $M(BF_4)_n$ (M — металл с атомным числом > 22; *n* — валентность металла) дает возможность улучшить качества получаемого Б. Остаток после перегонки на трубчатой установке нагревается до 93—149° и к нему добавляется 1,0—3,0 вес. % $M(BF_4)_n$. Смесь выдерживается при указанной т-ре до видимого прекращения р-ции, а затем нагревается до 218—232° и окисляется воздухом. Кол-во воздуха, подаваемого на продувку, 8,5—14,0 $м^3/мин$ на 1 *т* сырья. Продувка ведется до тех пор, пока пенетрация и восприимчивость Б к изменению т-ры не достигнут нужной величины. Приведены 3 таблицы, отражающие влияние $M(BF_4)_n$ на качество получаемого Б.

Ю. Коган

65633 П. Методы и устройства для дегидратации и обработки газовых потоков. Паркс (Methods of and means for dehydrating and processing streams. Parks Asbury S.). Пат. США 2739664, 27.03.56

Патентуется метод выделения жидкостей и жидких фракций из газового потока (П) (напр., выходящего из скважины) с помощью аппарата (А), имеющего внутри два слоя поглощающей насадки (ПН). Основной газовый П поступает в камеру сепарации (КС), расположенную между слоями ПН, для удаления из П жидких продуктов, после чего П пропускается через один из слоев ПН для извлечения адсорбируемых фракций; сухой газовый П выводится затем из А. Одновременно через 2-й слой ПН для ее регенерации пропускается П горячего регенерирующего газа (РГ), смешивающийся затем в КС с входящим основным газовым П, с целью теплообмена между ними (РГ, кроме того, может специально охлаждаться перед смешением); при этом смешении из регенерационного П выделяются жидкие продукты; смешанный П и жидкие продукты выводятся затем из А. После того как 1-й слой ПН насытится, основной газовый П направляется через регенерированный 2-й слой ПН, а П горячего РГ пропускается через насыщ. 1-й слой ПН. Описываются варианты А и приводятся их схемы.

М. Павловский

65634 П. Способ промывки адсорбентов. Пеник (Method for washing adsorbents. Penick Joe E.) [Socony Mobil Oil Co., Inc.]. Пат. США 2771408, 20.11.56

Горячий отработанный измельченный адсорбент (ОА) непрерывно отмывают от масла р-рителем (Р), напр. лигроином с т. кип. 38—204° в зоне промывки (ЗП). Нижняя часть ЗП заполнена опускающимся столбом ОА, над которым в верхней части ЗП находится столб Р. Холодный Р поступает в ЗП снизу, проходит через столб ОА, вымывая при этом масло, и выходит из ЗП вместе с отмытым маслом в верху столба Р. В промежуточную часть столба Р для дополнительного охлаждения вводят холодный Р. Горячий ОА, т-ра которого может быть выше т-ры кипения Р, поступает несколькими потоками в ЗП сверху и по отдельным трубам-каналам (ТК), оканчивающимся снизу на одном уровне, значительно ниже уровня столба Р, но выше уровня столба ОА, падает в столб Р и дальше на столб ОА; при этом за счет теплообмена происходит охлаждение ОА и нагрев и частичное испарение Р. Испарившийся Р выводят из ЗП выше уровня столба Р. Отмытый ОА выводят из ЗП снизу и обычно высушивают и регенерируют выжиганием. Часть ТК, находящаяся в столбе Р, должна иметь такую длину, чтобы горячий ОА при проходе через нее успел охладиться ниже т-ры кипения Р и ниже т-ры, при которой Р вымывает из ОА > 50 вес. % содержащихся в нем окрашивающих в-в. Можно предотвратить попадание Р в ТК, пропуская через ТК инертный газ под достаточным давлением. Выведенную из ЗП смесь Р с маслом фракционируют с получением Р и масла, Р направляют в промежуточную емкость для рециркуляции в ЗП, а масло подвергают адсорбционной очистке совместно со свежим сырьем. Описаны примерная схема технологич. процесса и 4 конструкции ЗП.

А. Равикович

65635 П. Стабилизированные органические композиции. Хилл, Де-При (Stabilized organic compositions. Hill Eugene F., De Pree David O.) [Ethyl Corp.]. Пат. США 2770535, 13.11.56

Патентуются новые составы (топлива для двигателей внутреннего сгорания), состоящие в основном из

нефтяного углеводорода (без олефинов), алкил-Pb антидетонатора и 0,1—15 *мг* на 100 *мл* топливной композиции стабилизаторов, наиболее эффективными из которых являются: N′-(*n*-оксифенил)-N-фенилмочевина и N-фенил-N′-(*n*-оксифенил)-тиомочевина.

М. Руденко

65636 П. Моторный бензин, содержащий алкилат изобутана и лигроина термического крекинга. Келли, Ли (Motor gasoline containing alkylate of isobutane and thermally cracked naphtha. Kellly Joe T., Lee Robert J.) [The American Oil Co.]. Пат. США 2758960, 14.08.56

Для улучшения октановой характеристики бензина (Б) в его состав вводят 10—25 об.% алкилата (А) с т-рой кипения в пределах 85—210°. А получают алкилированием на холоду изобутана (I) лигроином (Л) термич. крекинга с т-рой кипения в пределах 49—85° в присутствии 85—92%-ной H_2SO_4. Пример условий алкилирования: отношение I: олефины в составе Л 7—9 : 1, отношение H_2SO_4 : алкилируемая смесь 1 : 3, т-ра 4—10°, время 25—30 мин., давление, достаточное для поддержания I и Л в жидком состоянии. Из остатка после отгона А от продукта алкилирования можно выделить вымораживанием при ~ —1° *n*-ди-*трет*-бутилбензол. Приложена схема получения А. А. Равикович

65637 П. Ракетное топливо (Propellents) [Olin Industries Inc.]. Австрал. пат. 165355, 06.11.55

Патентуется заряд нитроцеллюлозного ракетного топлива из гранул с очень большой поверхностью (75—85 *см²/г*). Гранулы помещены в оболочку, которая на 1/6 толщины пропитана связующим в-вом, составляющим ~3% и имеющим теплоту взрыва < 200 *кал/г*.

Н. Лапидес

65638 П. Смазочное масло и его получение. Аббот, Брук (Lubricating and process for forming the same. Abbott Andrew D., Brooke Lloyd F.) [California Research Corp.]. Пат. США 2741649, 10.04.56

Масло получают нагреванием твердого парафина (П) с олефином $C_2 — C_{12}$ в присутствии галоидопроизводного углеводорода в качестве катализатора при т-ре 200—375° и давл. 7—1000 *ат*; продукт очищают от неизрасходованного П и от компонентов с т. кип. < 120°/1 *мм*. Остаток представляет масло с индексом вязкости ~100 и т. заст. < —12°. Пример. Смесь этилена и II с добавлением 2% от веса II $CHCl_3$ пропускают через спиральный трубчатый реактор из стали емк. 700 *см³* с диаметром трубки 12,5 *мм*, помещенный в свинцовую баню с т-рой 350°. Скорость подачи парафина 0,273 *г* и этилена 0,148 *г* на 1 *см³* объема реактора в 1 час; давл. 130 *ат*. Выход масла 76,4% от веса II; индекс вязкости 145, т. заст. —17,8°; бромное число 12.

С. Розеноер

65639 П. Улучшенные композиции смазочных масел. Синьюре, Тиртьо (Compositions d'huiles lubrifiantes améliorées. Signouret J.-B., Tirtiaux R.) [Esso Standard Soc. An. Française]. Франц. пат. 1131205, 19.02.57

Способ получения присадок, стабилизирующих смазочные масла, состоит во взаимодействии сернистых соединений фосфора (P_2S_5 и других, либо смеси P с элементарной S) с углеводородным материалом (смесью углеводородов, нефтяной фракцией, дистиллатом) и последующем присоединении к полученному кислому продукту окиси алкилена, содержащей предпочтительно 2—6 атомов C; при этом все водородные атомы кислого продукта могут быть замещены окисью алкилена. Полученные присадки добавляются в кол-ве 0,001—30 вес.% от всей смазочной композиции, приготовленной на основе синтетич., минер., растительных или животных масел.

Г. Марголина

65640 П. Способ извлечения комплексного синтетического смазочного масла типа сложного эфира из адсорбента окиси алюминия. Реди (Process for recovery of complex ester synthetic lubricants from alumina adsorbents. Ready Harold R.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2780644, 5.02.57

Для уменьшения коррозионной активности смазочного масла типа сложного эфира, образованного при р-ции двуосновной к-ты, гликоля и спирта с разветвленной цепью, его фильтруют через активированную Al_2O_3. Наилучшим р-рителем, не извлекающим коррозионноактивную часть состава, является парафиновый углеводород, содержащий 6—16 атомов C, напр. гексан, гептан, смесь углеводородов $C_{11} — C_{14}$ и т. д. Процесс ведут в интервале т-р от комнатной до 65,5° (29°) в течение 0,5—3 час. при соотношении объемов р-рителя и Al_2O_3 от 1 : 1 до 3 : 1.

М. Пасманик

65641 П. Присадки, улучшающие индекс вязкости. Татуайлер (Viscosity index improvers. Tutwiler Thomas S.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2782167, 19.02.57

Смазочный состав содержит смазочное масло, к которому добавлено (вес.%): 1) 0,01—10 растворимого в масле сополимера, полученного из 20—50 метоксивинилового эфира с общей ф-лой $CH_3 — (O — CH_2 — CH_2)_n — O — CH = CH_2$, где *n* 1—2, и 80—50 алкилвинилового эфира с ф-лой $R — O — CH = CH_2$, где R — алкильная группа с 6—10 C-атомами, или 2) 0,5—5,0 сополимера, полученного из 10—50 2-метоксиэтилвинилового эфира и 90—50 2-этилгексилвинилового эфира; оба сополимера имеют мол. в. 8000—30 000. Перечень 7 патентов с 1935 по 1951 г.

Г. Марголина

65642 П. Способ получения присадок к смазочным маслам. Брандес, Хамфри (Chemical compounds, methods of making same, and lubricants containing the chemical compounds. Brandes Oliver L., Humphrey Earl L.) [Gulf Research & Development Co.]. Пат. США 2731416, 17.01.56

Предложен способ получения присадок к смазочным маслам. Пример. Смесь 400 *г* нафтеновых к-т со средним мол. в. ~292, 400 *г* *n*-крезола, 64 *г* $AlCl_3$ и 1500 *мл* бензина нагревают с размешиванием 5 час. при 150—190° и нормальном давлении; реакционную смесь выливают на лед с конц. HCl-к-той и бензиновый слой промывают 10—15%-ной HCl-к-той и водой и отгоняют р-ритель с паром. Продукт конденсации — вязкую массу с мол. в. 427 — смешивают с 5—10-кратным кол-вом воды и прибавляют NaOH до сильно щел. р-ции, затем при размешивании прибавляют $Ni(NO_3)_2$ до полного осаждения Ni-соли, водн. часть отделяют, а осадок растворяют в гексане и трижды промывают водой. Гексановый р-р фильтруют через диатомовую землю, нагреванием испаряют гексан и воду и получают в остатке Ni-соль (мол. в. 1030, содержит 60,1% C, 9,3 H и 12,56% Ni), применяемую в качестве присадки к маслам.

В. Уфимцев

65643 П. Способ повышения маслянистости и придания аромата. Сиба Токитака, Икэно Киндзо, Китамура Сэйкити [Тоо кагаку котё кабусики кайся]. Японск. пат. 285, 20.01.56

Для повышения маслянистости и придания аромата растительным и нефтяным маслам, а также высшим спиртам к ним добавляют 1,2,4-трихлорбензол (I), эфиры высокомолекулярных к-т и поверхностноактивное эмульгирующее в-во. Полученные масла можно применять в текстильном и машиностроительном пр-вах. Пример. К 600 *г* масла добавляют 100 *г* алкилбензолсульфоната Na, 100 *г* воды и 200 *г* смеси I, этилового эфира миристиновой к-ты (II) и этилового эфира каприловой к-ты (III) (в исходной смеси 900 *г* I, 80 *г* II и 20 *г* III).

Ю. Ермаков

65644 П. Консистентные смазки из гликолей оксосинтеза. Янг, Моруэй, Котл (Lubricating greases from oxo glycols. Young David W., Morway Ar-

nold J., Cottle Delmer L.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2768139, 23.10.56

Патентуются консистентные смазки с превосходной смазывающей способностью, полученные из небольшого кол-ва загустителя, состоящего из смеси мыл (щел. и щел.-зем. металла) карбоновых к-т C_{10}—C_{30}, солей этих металлов с низкомолекулярными карбоновыми к-тами, и большого кол-ва смазочного масла из группы диэфиров одноосновных карбоновых к-т C_2—C_{10} (напр., капроновая) и гликолей C_5—C_{30}, полученных оксосинтезом из алициклич. диенов с двумя изолированными двойными связями, одна из которых находится в цикле (циклич. димер бутадиена, дициклопентадиен, 1-винилциклогексен-3, 1-винилциклогексен-4). Р-ция диена с CO и H_2 проводится при 107—204° и 141—231 *ати* с последующей каталитич. гидрогенизацией полученного альдегида в соответствующий гликоль. Т-ра вспышки диэфира не ниже 177°. М. Руденко

65645 П. **Кремнийорганическая смазка. Сигибара Йо, Хитоцуги Эйити, Ниибаяси Иссей** [Нихон кэйсо дэюси кабусики кайся]. Японск. пат. 3214, 28.04.56

Для получения температуроустойчивой смазки предложено к высокомолекулярным кремнийорганич. соединениям типа смазочных масел добавлять слюду в кол-ве 2—50%. Толщина зерен слюды 0,1—0,15 μ, длина 1—3 μ; состав (в %): SiO_2 40—50, Al_2O_3 30—35, K_2O 10, воды < 1 и небольшое кол-во окисей Fe, Mg и Ca. Полученная смазка обладает также электроизоляционными свойствами. Пример. Взаимодействием $SiCl_4$ и C_2H_5MgCl в соотношении 1 : 2,4 получено этилсиликоновое масло. К 70 ч. фракции с т. кип. до 220°/2 *мм* (вязкость 1000 *спуаз*) добавили 30 ч. слюды; смесь при перемешивании нагревали 2 часа при 180°, затем перемешивали еще 8 час. К полученной смазке добавили небольшое кол-во асбеста; после 30 час. работы при 300—350° в смазке никаких изменений не замечено. Ю. Ермаков

65646 П. **Масло для очистки двигателей от отложений** (Huile décalaminante et son procédé d'utilisation.) [Michel Roland et Gérard Montreuil]. Франц. пат. 1129217, 17.01.57

Масло, предлагаемое для очистки бензиновых двигателей или дизелей, способствует удлинению отложений, но не вызывает коррозии. Оно представляет собой смесь 70 вес.% минер. масла (нафтенистого, веретенного) и 30 вес.% органич. р-рителя (тетрахлорэтилена). Очистку осуществляют, заливая смесь в цилиндр через свечные или форсуночные отверстия, промывая картер мотора и орошая верхнюю часть цилиндра. М. Пасманик

65647 П. **Антивспениватель для эмульсий. Рейтер, Эртель, Ортнер** (Antischaummittel für Bohröle. Reuter Martin, Oertel Georg W., Orthner Ludwig) [Farbwerke Hoechst Akt.— Ges. vormals Meister Lucius & Brünning]. Пат. ФРГ 1000121, 19.06.57

В качестве антивспенивателя для эмульсий минер. масел предложено применять соединения мочевины общей ф-лы $(R_1R_2)N—CO—N(R_3R_4)$, где один или два R — акильные углеводородные радикалы с числом атомов C ⩾ 8, а остальные два или три R являются водородом или неодинаковыми арильными, алициклич. или алкильными радикалами с 1—7 атомами C, которые, кроме того, содержат индиферентные замещающие или группы — NHCO—NH—. Производные мочевины могут применяться с добавкой алкилсульфоамидокарбоновых к-т или в смеси с другими антивспенивателями. Н. Кельцев

65648 П. **Метод анализа раствора гипохлорита, применяемого для обессеривания нефтяных фракций. Уодделл** (Control of hypochlorite treating operation. Waddell Mathis T.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2773019, 04.12.56

Предложен метод контроля процесса обессеривания гипохлоритом (I) углеводородного масла, кипящего ниже 400° и содержащего меркаптаны. Отработанный р-р I смешивают с водн. р-ром восстановителя, напр. мета-арсенита или меркаптида Na, и при контакте с электродами измеряют напряжение, которое характеризует наличие активного Cl. Исследуемый р-р I содержит 50—250 *г/л* NaOH и 0,1—1 *г/л* активного Cl. К нему непрерывно добавляют р-р арсенита Na, определенной конц-ии, содержащей 0,2—3,0 *г/л* арсенита, и пропускают смесь через систему электродов (напр., Pt-электрод и каломелевый полуэлемент). Напряжение должно быть ~ 0—200 *мв* при скорости течения 0,5—5 объемов р-ра метаарсенита на 1 объем р-ра I в 1 мин. Напряжение является показателем содержания активного Cl (1—100 *г/л*). М. Пасманик

65649 П. **Смазочные композиции. Холлиди** (Lubricating compositions. Hollyday William C., Jr) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2769783, 06.11.56

Патентуется смазочная композиция, состоящая из минер. смазочного масла и 0,005 — 60 вес.% (0,005—10 вес.%) продукта конденсации полимера, полученного полимеризацией $CH_2=CH—C(O)—R$, где R—H или CH_3, при 15—125° в течение 1—50 час. в присутствии 0,1—5 вес.% катализатора типа перекиси с 50—150% теоретически необходимого кол-ва алифатич. первичного или вторичного амина C_8—C_{18} и средним мол. в. 200, меркаптанов C_8—C_{18} с мол. в. 220, спиртов C_8—C_{18}, или смеси алифатич. первичных спиртов C_8—C_{18}. Пример. Р-р 1 вес. ч. перегнанного акролеина (I) нагревается с 2 ч. бензола (II) при добавлении в течение 7 час. 2,5% перекиси бензоила на I. Полимер (III) осаждается из II. К 20 *г* III прибавляют 100 *г* смеси первичных алифатич. аминов C_8—C_{18}, 200 *мл* II и нагревают 7 час. до растворения III. Оттоняют II и остаток экстрагируют метанолом. Выход масла 46 *г*. Полученное в-во при добавлении в кол-ве 0,02—0,1% к маслу SAE-20 мидконтиненской нефти понижает т-ру застывания с —12 до —29 и —34°. М. Руденко

65650 П. **Смазочные композиции. Коппок** (Lubricants. Coppock Walter J.) [Sun Oil Co.]. Пат. США 2734032, 7.02.56

Композиция содержит в качестве основы минер. смазочное масло, к которому добавлено 0,01—2,0 вес.% антиокислительной присадки, состоящей из алкилированных фенолов и в-в, имеющих строение RCHCH(R')O,

где R и R' — радикалы, содержащие < 10 атомов C. Пример состава композиции (в %): минер. смазочного масла 96—99,8; 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола 0,01—2,0; 1,2-эпокси-3-фенокси-(бутокси)-пропана 0,01—2,0. Е. Калайтан

См. также: Очистка газов нефтепереработки 64681. Переработка нефти 64741. Методы анализа нефтепродуктов 64765. Коррозия в нефтяной пром-сти 64799, 64829, 64824, 64837. Техника безопасности в нефтяной пром-сти 64893, 64911. Химическая переработка нефти 65266, 65270. Общие вопросы, связанные с генезисом нефти 64108—64112

ЛЕСОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ГИДРОЛИЗНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редактор *А. П. Хованская*

65651. **Влияние агентов набухания и катализаторов на ацетилирование древесины. Клермон, Бендер** (The effect of swelling agents and catalysts on acety-

lation of wood. Clermont L. P., Bender F.), Forest Prod. J., 1957, 7, № 5, 167—170 (англ.)

При применении мочевины (I) или диметилформамида (II) в качестве агента набухания (АН) и $(NH_4)_2SO_4$ (III) или CH_3COOPb (IV) как катализатора (К) с последующим ацетилированием (А) в парах уксусного ангидрида (V) или в смеси V с II или в парах фенилизоцианата (VI) получен продукт А древесины (Д) (опилок, фанеры) с содержанием ацетильных групп 30—32%. Оптимальные условия А: 15 мин. при 138°, 50 мин. при 85°; начальная влажность Д не имеет особого значения. Для максим. А необходима фиксация в Д ~ 15% АН и К. Оптимальное соотношение V : Д ~ 8 : 1. Испытаны 3 варианта А: пропитывание Д р-ром I и III, последующая сушка и А в парах V; пропитывание IV, сушка и А в парах V и II; пропитывание II, сушка и А в парах VI. Стабильность размеров ацетилированной Д повышалась на 70%. В. Высотская

65652. Определение лигнина в камыше способом Кюршнера и Швейцпахеровой. Симионеску, Симионеску (Asupra determinării ligninei din stuf prin metoda K. Kürschner şi T. Schweitzpaherova. Simionescu Cristofor, Simionescu Natalia), Celuloza şi hîrtie, 1958, 7, № 2, 71—72 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.)

На основании эксперим. сравнения с методом Класона — Комарова сделан вывод о возможности применения метода Кюршнера — Швейцпахеровой для определения лигнина в камыше. См. РЖХим, 1955, 19089, 29285. Из резюме авторов

65653. Определение стадии лигнификации в клетках джута. Сен (Physical determination of the stage of lignification of jute — cells. Sen K. R.), Sci. and Culture, 1956, 21, № 8, 416—419 (англ.)

Подтверждено, что содержание лигнина в джутовом волокне на ранних стадиях развития незначительно и довольно постоянно; оно заметно повышается только в стадии зрелости. М. Шпунтова

65654. Исследование возможности использования древесной смолы, получаемой при углежжении, для консервирования древесины. Петрикан, Винтилэ, Пападопол (Cercetări asupra recoltării gudronului de la bocşe şi a utilizării acestuia la conservarea lemnului. Petrican C., Vintilă E., Papadopol E.), An. Inst. cercetări şi experim. ind. lemn., 1954, № 14, 313—333 (рум.; рез. русск., франц.)

Древесная смола (ДС), получаемая при углежжении в углевыжигательных печах, обладает фунгицидными свойствами, в 5—6 раз меньшими по сравнению с каменноугольным креозотом, имеет повышенную вязкость и плохо проникает в древесину (Д), что делает нецелесообразным ее использование при консервировании Д. ДС может быть использована в качестве гидроизоляционного материала для деревянных строительных частей, соприкасающихся с водой, а также в качестве вяжущего средства при брикетировании угольной пыли. Из резюме автора

65655. Гидролиз и сбраживание различных отходов сельского хозяйства и промышленности. Блинц, Хочевар, Комар, Штраух (Hydrolyse und Fermentierung verschiedener Abfallprodukte des Landbaues und der Industrie. Blinc M., Hočevar B., Komar J., Strauh T.), Bull. scient. Conseil acad. RPFY, 1955, 2, № 3, 74—75 (нем.)

Приведены данные по сравнительной оценке гидролизатов различных отходов по содержанию и составу редуцирующих в-в и выходу сухих дрожжей. После гидролиза отходов кукурузы 0,9%-ной H_2SO_4 при 135—170° в течение 20 мин. гидролизат содержал 35—65% редуцирующих в-в (50% составляли пентозы). На гидролизатах, содержащих 1% редуцирующих в-в, получали 12—15 *кг* сухих дрожжей на 100 *кг* исходного материала. Из отходов подсолнечника получен гидролизат, содержащий 38,8% редуцирующих в-в, из которых дрожжами *Torula utilis* использовано 80%. Гидролизат ячменной соломы содержал 50% редуцирующих в-в, из которых использовано дрожжами 76%. Замочные воды крахмало-паточного произ-ва, не содержащие редуцирующих в-в и содержащие 1,93% белков, дали 6—7 *г/л* сухих дрожжей через 24 часа, 11—12 *г/л* через 48 час. и 14—15 *г/л* через 72 часа (при переработке 100 *кг* кукурузы получают 700 *кг* замочных вод). Сульфитные щелока содержат 2,5—3% редуцирующих в-в (25% пентоз и 75% гексоз); после нейтр-ции известью (до pH 6,5) и добавки солей азота и фосфора, через 6—12 час. 60—80% редуцирующих в-в используется дрожжами. На 1 *т* сульфитных щелоков, содержащих ~ 2% редуцирующих в-в, получают 8 *кг* сухих дрожжей с влажностью 7%. М. Плевако

65656. Изучение процесса деструкции ксилана. Никитин Д. М., Уч. зап. Смоленского гос. пед. ин-та, 1956, вып. 3, 128—144

Изучена термич., гидролитич. и окислительная деструкция относительно чистых препаратов ксилана (I), полученных из ржаной соломы и кукурузных початков. Показано, что совершенно сухой I вполне устойчив в течение 8 час. при 105°. Пирогенетич. разложение начинается ~ 200°. При длительном нагревании до 270° I подвергается разложению до углистого остатка. В кислой среде даже следы воды вызывают гидролиз I. В щел. р-рах кислород вызывает деструкцию I независимо от конц-ии щелочи. В медно-аммиачном р-ре деструкция идет быстрее, чем в р-ре едкого натрия, по предположению автора, вследствие наличия в тетраминовом комплексе энергичного переносчика кислорода — иона меди. А. Кононов

65657. Получение кормовых дрожжей на гидролизатах из отходов кукурузы. Блинц, Хочевар, Комар, Штраух (Gewinnung von Futterhefe aus Maisabfällen durch Hydrolyse und nachfolgende Fermentierung. Blinc M., Hocevar B., Komar J., Strauh T.), Bull. scient. Conseil acad. RPFY, 1955, 2, № 3, 73—75 (нем.)

Обертку початков, початки, листья и стебли кукурузы, измельченные на отрезки длиной 0,5 *см*, со средней влажностью 10%, гидролизовали 38,2%-ной HCl в стеклянных сосудах при 4—5° и 16—20°. Длительность гидролиза обертки 48—72 часа, початков и стеблей ≤ 96 час. На 10 ч. воздушно-сухой растительной массы добавляли 1 ч. р-ра HCl, в конце процесса гидролиза добавляют еще 1 ч. воды. Выход редуцирующих в-в повышался при добавлении 0,1—0,15 *г* H_2SO_4 на 10 *г* растительной массы. После добавления питательных солей при pH 4,8—5,0 и остаточном содержании фурфурола 0,035—0,280 *г/л* выращивали дрожжи *Torula utilis* (при 25—30°) с использованием (при переработке обертки) 92% общего кол-ва редуцирующих в-в за 72 часа. Из 1 *кг* растительной массы получали 0,31—0,40 *кг* сахара, а затем 0,12—0,16 *кг* сухих дрожжей с содержанием 6,53% азота или 40,8% белков. М. Плевако

65658 П. Метод и реторта для переугливания древесных опилок. Мора (Method and retort arrangement for carbonizing sawdust from wood. Mora Fernando M.). Пат. США 2735805, 21.02.56 (англ.)

Патентуется непрерывный способ быстрого переугливания древесных опилок (ДО) с улавливанием образующихся газообразных продуктов, при максим. использовании т-ры горячих газов (ГГ) и снижении высоты реторты (Р) до минимума. Вертикальная Р установлена в нагревательной камере, по которой снизу вверх, по спиральной траектории, подают ГГ из от-

дельной топки; по выходе из нагревательной камеры несколько охлажд. газы используют для высушивания и подогревания ДО, подаваемых в Р непрерывным транспортером и загружаемых отдельными порциями при помощи спец. барабана. Внутри Р проходит металлич. труба с прорезями (защищенными спец. заслонками от попадания опилок), через которые выводят образующиеся ГГ; последние удаляются из верхней части Р и поступают для дальнейшей переработки согласно пат. США 2304022—2304026 от 12.08.52. Уголь выгружают снизу Р через бункер в вагонетки. Приведена схема. Н. Рудакова

65659 П. **Способ упаривания с одновременной отгонкой спирта** (Sätt vid kombinerad indunstning och spritutvinning) [S.-E. G. Jönsson]. Шведск. пат. 156096, 18.09.56

Способ упаривания спиртовой жидкости, напр. сброженного сульфитного щелока, в многокорпусном выпарном аппарате, отличается тем, что весь спирт (I) отгоняют до ввода жидкости в последний корпус, а конденсат, содержащий I, вводят в ректифик. колонну, пары погона колонны используют в качестве греющего пара последнего корпуса, где пары частично дефлегмируются. Соковый пар, не содержащий I, из последнего корпуса впускают через термокомпрессор в 1-й корпус и частично в колонну. Каждый корпус выпарного аппарата имеет решофер, через который пропускают щелок. К. Герцфельд

См. также: Раст. дубители 66339, 66340, 66341. Терпены, терпеноиды 64585—64589, 64593. Производные абиетиновой к-ты 64443. Инсектициды, фунгицидные препараты, концентраты и эмульсии 65417, 65436, 65441, 65475. Огнезащитное покрытие древесины 64920

ЖИРЫ И МАСЛА. ВОСКИ. МЫЛА. МОЮЩИЕ СРЕДСТВА. ФЛОТОРЕАГЕНТЫ

Редактор *А. А. Зиновьев*

65660. **Роль сельских маслозаводов в современной жировой промышленности. Фрикке** (Die Bedeutung ländlicher Ölmühlen für die heutige Fettwirtschaft. Flicke Ewald), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1958, 84, № 1, 7—8 (нем.)

Автор считает, что, несмотря на современный процесс конц-ии произ-ва, мелкие и средние сельские маслозаводы могут существовать независимо от крупных з-дов, так как близость их к источникам сырья, исключающая необходимость хранения больших кол-в масличных семян, обеспечивает возможность переработки последних в свежем виде и, следовательно, получения высококачеств. масла. Г. Фрид

65661. **Современная технология жиров и жиропродуктов. XXXIV—XXXVI. Сушка сырья. Кауфман** (Neuzeitliche Technologie der Fette und Fettprodukte XXXIV—XXXVI. Die Trocknung der Rohstoffe. Kaufmann H. P.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1957, 59, № 2, 112—117; № 3, 178—185; № 4, 245—248 (нем.)

XXXIV. Описаны сушка копры (дана схема огневой сушилки) и сухой, мокрый и экстракционный способы переработки животного жиросырья с применением для обезвоживания отгонкой и для экстракции перхлорэтилена. Отмечено, что прямой способ обогрева сушилок огневыми газами в последнее время улучшен и получил значительное распространение в Норвегии.

XXXV. Описана сушка мыла и мыльной основы для произ-ва туалетного мыла и применяемые сушилки. Указано, что т-ра сушки должна быть в пределах 48—53°, за исключением сушки под вакуумом и распылением, при которых быстрая сушка позволяет применять более высокие т-ры. Отмечается особое значение равномерности сушки: неравномерно высушенное мыло склонно к выделению жидкости на поверхности («выпотевание»), дающему предпосылки к прогорканию и образованию пятен. Описание, схемы и рисунки сушилок.

XXXVI. Описана сушка молока, которую рекомендуется проводить в две ступени: сгущение в выпарных аппаратах и последующая сушка на вальцовых и распылительных сушилках. Отмечено, что выпарные аппараты работают непрерывным способом до конц-ии 1 : 5 для цельного и 1 : 8 для снятого молока. Приведены схемы 3-ступенчатого вакуум-аппарата с термокомпрессией и распылительных сушилок. Даны технич. характеристики. Структура порошка, полученного распылением, показана на микрофотоснимке с указанием масштаба. Сообщение XXXIII, см. РЖХим, 1958, 55349. Г. Шураев

65662. **Подготовка подсолнечных семян для переработки с получением лузги низкой масличности. Кошевой П. И.** В сб.: В борьбе за техн. прогресс. № 2, Краснодар, «Сов. Кубань», 1957, 10—13

Показано, что в течение 10—20 дней после поступления в произ-во подсолнечных семян нового урожая происходит перераспределение влаги, в результате которого уменьшается различие во влажности семян. Однородность семян по влажности позволяет снизить масличность отходящей лузги. Для получения стабильной влажности рекомендовано хранить семена партиями до 2000 *т*. А. Емельянов

65663. **Состав масла семян индийского табака. Чакрабарти, Чакрабарти** (Composition of Indian tobacco seed oils. Chakrabarty S. B., Chakrabarty M. M.), J. Indian Chem. Soc., Industr. and News Ed., 1957, 20, № 1, 17—22 (англ.)

Свойства масел, полученных экстракцией петр. эфиром (40—60°) 15 образцов семян различного происхождения (разновидность, место произрастания) с выходом 35,7—42,3%, колеблются в пределах: $n^{40}D$ 1,4670—1,4702, сапонификационный эквивалент 297,0—302,1, йодное число (Вийс, 30 мин.) 129,7—140,2, свободных жирных к-т (считая на олеиновую) 0,7—3,9%, неомыляемых 0,8—2,2%. Содержание жирных к-т (в %): линоленовой 1,1—2,0, линолевой 63,6—72,6, олеиновой 9,3—19,3, насыщ. 12,8—19,5. Н. Любошиц

65664. **Полимерные кислоты высыхающих масел. Пти** (Les acides polymères d'huiles siccatives. Petit J.), Oléagineux, 1958, 13, № 1, 185—186 (франц.)

Различными методами можно получить ди- и тримеры ненасыщ. жирных к-т, содержащих несколько двойных связей (напр., линолевой и линоленовой). Эти димеры и тримеры встречаются в заметных кол-вах в полимеризованных высыхающих маслах (~ 300°, в отсутствие воздуха). Их выделение и разделение не встречает затруднений. Прямая термич. полимеризация к-т и их простых эфиров не рекомендуется. Из резюме автора

65665. **О реакции Каннери — Маркони. Петруччоли** (Brevi considerazioni sulla reazione di Canneri — Marconi. Petruccioli Giovanni), Olii miner., grassi e saponi, colori e vernici, 1958, 35, № 2, 47—48 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Указано, что оливковое масло, хранившееся в оцинкованном сосуде в течение 26 месяцев, не дает положительной р-ции Каннери — Маркони (с дитизоном). Л. Фрейдкин

65666. **Новые методы анализа оливкового масла. Монтефредине** (Recenti orientamenti nell'analisi dell'olio di oliva. Montefredine Antonio), Olivicoltura, 1958, 13, № 1, 10—14 (итал.)

Описано применение УФ- и ИК-спектрофотометрии

для обнаружения фальсификации оливкового масла.
А. Верещагин

65667. Спектрофотометрическое изучение оливковых масел в ультрафиолетовом свете. Его применение для оценки качества масла и для исследования смесей с рафинированными маслами. Иззан (Étude spectrophotométrique des huiles d'olives dans l'ultra-violet Appréciation de la qualité de l'huile et recherche des mélanges avec des huiles raffinées. Uzzan A.), Oléagineux, 1956, **11**, № 1, 27—33 (франц.)

См. РЖХим, 1956, 79849.

65668. Результаты определения кислотного числа и числа омыления в жировых веществах. Манжене (Sur une présentation des résultats des déterminations des indices d'acide et le saponification dans la série grasse. Mangeney M.), Rev. franç. corps gras, 1957, **4**, № 6, 301—308 (франц.)

Описан модифицированный метод определения кислотного числа и числа омыления, который рекомендуется для широкого применения как в анализе жиров, так и для других аналитич. целей, в частности в анализе вспомогательных материалов, применяемых в текстильной пром-сти.
В. Мазюкевич

65669. Очистка технических моноглицеридов экстракцией жидкости жидкостью. Чаудхури (Purification of technical monoglycerides by liquid — liquid extraction technique. Choudhury R. Basu Roy), Sci. and Culture, 1957, **23**, № 6, 310—311 (англ.)

Очищался технич. моноглицерид (М) (с содержанием ди- и триглицеридов до 57%) путем растворения М в петр. эфире (т. кип. 40—60°, насыщ. раньше этанолом и H_2O) и 4-ступенчатой экстракцией его из р-ра 80%-ным этанолом. После отгонки спирта под высоким вакуумом из конц. эфирного р-ра М концентрата обычным путем получают М с 95—97%-ной чистотой.
С. Розенфельд

65670. Адсорбция суданового красного в среде растительных и минеральных масел. Янчик (Adsorpce sudanové červeně v prostředí rostlinných a minerálních olejů. Jančík Vladimír), Chem. zvesti, 1957, **11**, № 5, 267—273 (чешск.; рез. русск., нем.)

Результаты изучения влияния условий применения и повторного использования на адсорбционные свойства глины типа монтмориллонита, применяемой для отбеливания растительных жиров и масел, а также возможности применения органич. красителей для оценки активности свежих и уже бывших в употреблении глин в различных условиях. Установлено, что адсорбционные свойства понижаются при обработке как неочищ., так и рафинированных растительных масел, независимо от т-ры, при которой велась обработка. При высоких т-рах адсорбции происходит инактивирование глины продуктами пиролитич. разложения. Указано, что рафинированные масла и дистил. метиловые эфиры высших жирных к-т блокируют активные центры глины, которые адсорбируют судановый красный.
Ю. Ромаков

65671. Рафинация и осветление растительных масел. Джеймс (The refining and bleaching of vegetable oils. James Edward M.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1958, **35**, № 2, 76—83 (англ.)

Обзор и обсуждение теоретич. обоснований процесса рафинации жиров. Библ. 15 назв.
Г. Фрид

65672. Рафинация кунжутного масла. Рожкова Т. К., Тр. Всес. н.-и. ин-та жиров, 1957, вып. 17, 123—126

Исследованы образцы масел, полученных из разных по цвету кунжутных семян по разным схемам маслодобывания. Кислотные числа образцов 1,2—3,26, йодные числа 99,91—113,52, содержание неомыляемых (фитостерина, сезамина, сезамола и сезамолина) 1,0—1,46%. Выяснялось влияние гидратации, щел. рафинации, кислотной обработки и отбелки на цветность саломаса из указанных образцов. Показано, что как качество масла, так и потемнение саломаса определяются красящими и неомыляемыми в-вами семян, переходящими в масло в процессе прессования. Получение не темнеющего на воздухе саломаса при переработке масла из белых семян достигается рафинацией его р-ром щелочи (конц-ия 100—200 *г/л*, избыток 100—200%). Получение качеств. саломаса при переработке масел, полученных из коричневых семян и из смеси этих семян с белыми семенами, достигается при предварительной обработке масел H_2SO_4 (уд. в. 1,84) в кол-ве 0,3—0,8% и последующей обработкой р-ром щелочи (конц-ия 100—200 *г/л*, избыток до 100%). Отбелка масла в процессе рафинации активированными отбельными землями способствует его осветлению, но вызывает потемнение саломаса при повышенных т-рах, а обработка масла перед его гидрогенизацией активированным углем марки ОУ или животным углем (0,3% от веса масла) предотвращает или значительно снижает потемнение саломаса при его фильтрации и хранении при повышенных т-рах. Применение меднo-никелевой соли в качестве катализатора дает более темный саломас, чем применение восстановленного формиатникелевого катализатора. При повышенных т-рах гидрогенизации цветность саломаса ухудшается, в особенности при гидрогенизации с применением медно-никелевого катализатора.
Г. Фрид

65673. Исследование процесса рафинации темноокрашенных образцов экстракционного соевого масла. Стерлин Б. Я., Иванова А. Н., Тр. Всес. н.-и. ин-та жиров, 1957, вып. 17, 107—122

Исследованы образцы экстракционного соевого масла с исходным кислотным числом 1,28—2,46, цветностью по йоду 95 и выше и содержанием гидрофильных в-в 1,65—2,86%. Показано, что при гидратации масла кислотное число снижается на 45—67%, цвет масла снижается на 25—35%, содержание гидрофильных в-в на 96,4—99%, а фосфорсодержащих в-в (в пересчете на стеароолеолецитин) на 60—96%. Кол-во воды $> 4\%$ не влияет на степень удаления фосфатидов, но способствует их более полному набуханию и лучшему отделению от масла. Оптимальная начальная т-ра гидратации 45°, а конечная 65°. В зависимости от качества исходного масла следует проводить нейтр-цию р-рами щелочей конц-ией 70—100 *г/л* при избытке 20—100% и при 65°. Нейтр-ция мало изменяет цвет гидратированного масла — цветность нейтрализованного масла 57—83 *мг* йода. Избыток щелочи $> 100\%$ не дает значительного улучшения цветности масла. Эффект отбелки зависит от кол-ва абсорбента и качества исходного масла. Для обеспечения требуемого цвета саломаса достаточно 1,5—2% отбельной земли. В процессе гидрогенизации происходит снижение цветности за счет восстановления некоторых в-в пигментного комплекса масла. При нагреве все гидрированные образцы сначала приобретают более темную окраску, а затем происходит их осветление. При этом саломас тем меньше темнеет, чем лучше обесцвечено масло перед гидрогенизацией. При одной и той же продолжительности прогрева саломас с более высокой т-рой плавления приобретает более темную и более устойчивую окраску.
Г. Фрид

65674. Окислительные процессы при рафинации масел и жиров. Лебедева З. К., Маслоб.-жир. пром-сть, 1958, № 2, 13—15

На основании изучения перекисных чисел (ПЧ) рафинированных подсолнечных и хлопковых масел установлено, что при гидратации их происходит более или менее значительное систематич. увеличение ПЧ. При щел. нейтр-ции более интенсивный рост ПЧ наблюдается у хлопкового масла. Отбелка нейтр. масел акти-

...ированным гумбрином приводит к незначительному увеличению ПЧ хлопкового масла и к снижению ПЧ подсолнечного масла. Фильтрация через бумажный фильтр неочищ. подсолнечного масла увеличивает ПЧ с 0,11— до 0,18%. Поэтому масла и жиры, предназначающиеся для пищевых целей, необходимо рафинировать в закрытой аппаратуре, применяя вакуум, или обрабатывать их в атмосфере инертных газов. А. Зеленецкая

65675. **Пигменты неочищенных хлопковых масел. II. Азотсодержащие пигменты — производные госсипола.** Дечари (The pigments of crude cottonseed oils. II. Nitrogen-containing pigments derived from gossypol. Dechary J. M.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, **34**, № 12, 597—600 (англ.)

Из исходного неочищ. экстракционного хлопкового масла с содержанием 1,06% госсипола (I), 0,02% общего N и 0,082% P получен не содержащий P концентрат красящих в-в с содержанием 24,3% I и 0,15% N. Из этого концентрата охлаждением его ацетонового р-ра до —60° получена твердая фракция с содержанием 27,4% I и 0,43% N. Спектры поглощения неочищ. масла, концентрата красящих в-в и твердой фракции этого концентрата весьма сходны и имеют единственный максимум при 370—380 *мμ*. Обработанный же анилином р-р твердой фракции в хлороформе дает спектр поглощения, соответствующий дианилин-I, с максимумом при 440 *мμ*. Так как максимум поглощения чистого-I в хлороформе находится при 364—366 *мμ*, то можно принять, что анилин замещает I в продуктах его присоединения с некоторыми составными частями масла, а освободившийся I реагирует с анилином, образуя дианилин-I. Это подтверждается наличием фенилаланина, аспарагиновой к-ты, глицина и других аминокислот, связанных с I в твердой фракции, из которой они выделены гидролизом к-той продуктов присоединения с I с последующей хроматографией на бумаге полученного гидролизата. Темный цвет неочищ. масла, по крайней мере частично, является результатом р-ции I с аминокислотами протеина хлопковых семян. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 14641. Г. Фрид

65676. **Изучение реакций взаимодействия госсипола и госсиполатов с перекисью водорода, гипохлоритами и щелочью. Сообщение 2. Превращение госсипола при действии на него перекиси водорода.** Якубов М. К., Храмушина-Пушкарь Л. М., Тр. Харьковск. политехн. ин-та, 1957, **13**, 81—85

При взаимодействии госсипола (I) с H_2O_2 в кислой среде образуется бесцветная 2,2-ди-1,6,7-триокси-3-метил-5-изопропил-8-нафтилкарбоновая к-та (II). При обработке H_2O_2 хлопкового масла (М), содержащего I, в кислой среде также происходит его обесцвечивание с образованием тех же продуктов, что и при взаимодействии H_2O_2 с I. II растворяется в М и может быть удалено только щел. обработкой. Поэтому отбелка М этим путем не рекомендуется для практич. использования. Для облагораживания черного хлопкового соапстока (С) использованы восстановительные свойства H_2O_2 в щел. среде. При взаимодействии I с H_2O_2 в щел. среде карбонильные группы I восстанавливаются сначала до спиртовых, а затем до метильных. Окраска исчезает уже на первой стадии. Конечный продукт — бесцветный 2,2-ди-1,6-диокси-3,8-диметил-5-изопропил-7-нафтилат натрия (III) — не изменяется при соприкосновении с воздухом, легко растворяется во всех отношениях в воде при нагревании и поэтому легко вымывается из М. Изучены также и продукты взаимодействия I и его темноокрашенных производных с щелочью различной конц-ии. В слабощел. среде образуются светлоокрашенные динафтолкислоты и нафтолспирты. При р-ции I с конц. щелочью образуется III. Продукты взаимодействия госсиполатов с конц. щелочью обладают свойствами мыла: хорошо растворяются в воде, понижают поверхностное натяжение, их р-ры обладают пеноспособностью, моющим действием и др. Таким образом, продукты отбелки госсиполатов являются не балластом, а ценной составляющей частью мыла. Часть I см. РЖХим, 1957, 43060. Н. Любошиц

65677. **Некоторые замечания о промышленной ценности костного жира.** Заганиарис, Заганиарис (Quelques considérations sur la valeur industrielle du suif d'os. Zaganiaris J. N., Zaganiaris S., Mme), Rev. franç. corps gras, 1957, **4**, № 5, 252—253 (франц.)

Для улучшения качества костного жира (вырабатываемого в Греции) и соответственно качества получаемого из него мыла производят отбелку (О) смесью $KClO_3$ и H_2SO_4. Получаемый по видоизмененной технологии жир, имеющий до О число омыления 191—196 и йодное число (ЙЧ) по Ганусу 52—56, после О имеет ЙЧ 50—53; а выделенные из него жирные к-ты имеют кислотное число 200—205 и, следовательно, средний мол. в. 274—280. Неотбеленный жир содержит 29—33% твердых к-т и 67—71 жидких, а после О 30,5—34 твердых и 66—69,5 жидких. А. Зеленецкая

65678. **Перспективы использования рыбьих жиров.** Санфорд (Fish oils have great future. Sanford F. Bruce), South Fisherman, 1955, **15**, № 12, 83—84 (англ.)

65679. **Признаки окислительной порчи пищевых масел при их рафинации.** Дангумо, Дебрёйне (Phénomènes dégradatifs d'oxydation au cours du raffinage des huiles alimentaires. Dagoumau A., Debruyne H.), Rev. franç corps gras, 1957, **4**, № 12, 600—607 (франц.)

Дополнительно изучен ряд товарных масел различных районов. Приведены кривые их коэф. поглощения при длине волны в пределах 2300 А — 2900 А. Применена проба Свифта для определения стойкости масла по времени, необходимому для доведения его перекисного числа до 100 при нагревании в токе определенного кол-ва воздуха при 100°. Отмечено влияние на стойкость масла активированных отбельных земель, применяемых для его осветления, и применение которых способствует появлению тройного максимума поглощения при 2680 А, 2580 А и 2780 А при дополнительном окислении. Найдено, что поглощение при 2680 А убывает одновременно с повышением поглощения при 2340 А. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 44720. Г. Фрид

65680. **Механизм окисления жиров.** Кох (Mechanisms of fat oxidation. Koch Robert B.), Baker's Digest, 1956, **30**, № 2, 48—53, 68, 71 (англ.)

65681. **Окисление жира и антиоксиданты.** Турвик (Fettoksydasjon og antioksydantia. Thorvik Leif), Medd. Norsk farmoc. selskap, 1957, **19**, № 8—9, 129—158 (норв.; рез. англ.)

Рассмотрен механизм окисления жиров и перечислены природные про- и антиоксиданты. Приведены обзор антиоксидантов, обычно применяемых для предохранения жира от порчи. Библ. 78 назв. А. Вавилова

65682. **Стабилизация рафинированных соевого, оливкового и хлопкового масел при помощи лимонной кислоты.** Джимено-Вильякампа (Estabilizacion de los aceites refinados de soja, oliva y algodon con ácido cítrico. Gimeno Villacampa M.), Grasas y aceites, 1957, **8**, № 4, 162—165 (исп.; рез. нем., франц., англ.)

Лимонная к-та (I) и некоторые продукты ее распада, происходящего, напр., в процессе дезодорации, являются стабилизаторами указанных масел от прогоркания. Дополнительное прибавление I после дезодорации увеличивает стабилизирующий эффект, так как

I образует комплексы с металлами, способствующими прогорканию. Добавление I улучшает вкусовые свойства соевого масла. Приведены кривые, показывающие зависимость степени дезодорации и устойчивости обработанных масел от условий обработки. И. Гонсáлес

65683. Гидрогенизация жиров при помощи никелевого катализатора. Асахара, Миёси, Сэйсан кэнкю, 1955, 7, № 11, 23 (японск.)

65684. Динамика производства жирных кислот. Швейсхеймер (Auf und Ab bei Fettsäuren. Schweisheimer W.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1958, 84, № 5, 117 (нем.)

Приведены данные по произ-ву насыщ. и ненасыщ. жирных к-т за 1952—1956 гг., а также данные по потреблению этих к-т при произ-ве мыла, моющих средств, хим. в-в, искусств. смол и пластмасс, клеев, смазочных материалов, лаков, красок, косметич. и фармацевтич. препаратов. М. Каплун

65685. Химия жиров и двухосновные высшие насыщенные кислоты жирного ряда. Пако (Lipochimie et diacides aliphatiques saturés supérieurs. Paquot C.), Oléagineux, 1958, **13**, № 1, 179—180 (франц.)

Доказывается целесообразность включения в химию жиров двухосновных высших насыщ. к-т жирного ряда, поскольку их получают (начиная с пимелиновой к-ты) почти исключительно из жиров или жирных к-т и по своему строению они близки к последним. А. Емельянов

65686. Новое в промышленном использовании ненасыщенных жирных кислот. Гаррисон, Крон, Гамильтон (What's new in industrial uses of unsaturated fatty acids. Harrison S. A., Kron R. B., Hamilton H. A.), Chem. Process., 1957, **20**, № 10, 88—93 (англ.)

Указано, что ненасыщ. жирные к-ты (НЖК) становятся все более важными промежуточными продуктами. Приведены данные о содержании различных жирных к-т в растительных маслах, а также сведения о потреблении ненасыщ. жирных к-т отдельными отраслями хим. пром-сти США за 1956 г. С. Басс

65687. Выделение и идентификация жирных кислот. XVIII. Хроматография на бумаге жирных кислот в виде их эфиров с ацетолом. Иноуэ, Хираяма, Нода (Inoaye Yoshiyuki, Hirayama Osamu, Noda Manjiro), Абура кагаку, J. Japan Oil Chemists' Soc., 1956, **5**, № 1, 16—18 (японск.)

Из К-соли жирной к-ты и $BrCH_2COCH_3$ получают эфир ацетола общей ф-лы $RCOOCH_2COCH_3$, который затем превращают в 2,4-динитрофенилгидразон (I) и тиосемикарбазон (II). Перечислены: название к-ты, т-ра кипения эфира, т-ры плавления I и II: уксусная, 67—60°/13,5 *мм*, 112,0°, 146,5°; масляная, 87—88°/14,0 *мм*, 65,5°, 153,0°; капроновая, 108—110°/13,5 *мм*, 52,5°, 112,0°; каприловая, 134—136°/13,5 *мм*, 61,0°, 120,5°; каприновая, 161—162°/14,0 *мм*, 17,5°, 70,0°, 114,0°; лауриновая, 30,5°; 78,0°, 113,5°; миристиновая, 42,0°, 83,5°, 114,0°; пальмитиновая, 50,5°, 87,5°, 114,5°; стеариновая, 56,5°, 90,0°, 115,0°; арахиновая, 61,0°, 91,5°, 115,0°. Для I определены значения R_f на бумаге, пропитанной тетралином с применением следующих смесей: CH_3OH-декалин (8 : 1), CH_3OH-этилацетатдекалин (40 : 3 : 7), CH_3OH-CH_3COOH-декалин (50 : 2 : 7) и 90% C_2H_5OH-CH_3COOH-декалин (30 : 5 : 3); аналогичные определения для II проведены с применением смесей CH_3OH-декалин (8 : 1) и 90%-ный CH_3OH-CH_3COOH-тетралин (10 : 2 : 1). Описанный метод удобен для разделения 8 перечисленных жирных к-т в смесях. Часть XVII см. РЖХим, 1958, 26643. Е. Гаврина

65688. К количественному определению линолевой и линоленовой кислот путем количественного определения бромидов. Францке, Итрих (Zur quantitativen Bestimmung von Linol- und Linolensäure auf dem Wege der Brom-Addition. Franzke Cl., Ittrich G.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1957, **59**, № 9, 740—744 (нем.; рез. исп., англ., франц.)

Описан метод колич. определения линолевой (I) и линоленовой к-т (II) при их совместном присутствии по выходу бромидов, выпадающих в осадок из «легкого» бензина при бромировании в соответствующих условиях. Смесь I и II получали вытяжкой из свежих льняных семян петр. эфиром и вымораживанием полученного р-ра при —65°, II получали из свежего макового масла, которое извлекали петр. эфиром из семян мака. На модельных смесях с олеиновой к-той установлена зависимость между выходом тетрабромстеариновой к-ты и содержанием I [% I = (тетрабромное число + 18,7) · 0,708] и между выходом гексабромстеариновой к-ты и содержанием II [% II = (гексабромное число + 2,1) · 0,903]. Для анализа смесей к-т, содержащих I и II, расчет ведется по ф-лам: % II = (гексабромное число + 2,1) · 0,908; % I = [полибромное число + 18,7 — (гексабромное число + 2,1)] · 0,708. Под полибромным числом понимается бромное число анализируемой смеси. Приведены анализы различных масел, выполненные методом бромирования и для сравнения спектрографич. методом. В большинстве случаев совпадение вполне удовлетворительное. Дана подробная пропись для выполнения бромирования к-т и для выполнения всего анализа. А. Войцеховская

65689. Экстракция глицерина из мыла. Фокс (The extraction of glycerol from soap. Fox N. W.), Soap, Perfum. and Cosmetics, 1956, **29**, № 5, 541—543 (англ.)

Рассмотрен процесс экстракции глицерина из неочищ. мыла (при омылении жиров). Н. Л.

65690. Цех расфасовки масла в бутылки. Тимофеев В. М. В сб.: В борьбе за техн. прогресс. № 2, Краснодар, «Сов. Кубань», 1957, 45—48

Описание и схемы цеха Краснодарского масложиркомбината производительностью 10 *т* масла в сутки при двухсменной работе и розливе в бутылки емк. 0,4 и 0,25 *л*. Цех оборудован автоматами для розлива в бутылки (конструкции Жукова), для укупорки (УАЗ-3), для осмолки (ОАМ-3) и этикетирования бутылок (ЭТК). А. Емельянов

65691. Маргарин для промышленного использования. Лит, Стюарт, Спаннут (Bakery margarines as related to commerial baking. Leete L. E., Stewart R. A., Spannuth H. T.), Baker's Digest, 1957, **31**, № 6, 46—48, 50—52 (англ.)

Экономика потребления маргарина и других жиров хлебопекарной и кондитерской пром-стью США. Обзор свойств, методов произ-ва и способов применения различных сортов маргарина. Примеры рецептур, включающих маргарин, и способ изготовления некоторых видов кондитерского теста. С. Светов

65692. Из опыта работы по улучшению качества маргарина на Краснодарском маргариновом заводе. Лагунова Г. В., Бакалдина К. В сб.: В борьбе за техн. прогресс. № 2, Краснодар, «Сов. Кубань», 1957, 24—27

Положительные результаты ароматизации безмолочного маргарина получены при добавлении 5% ароматизированного жира (жировую основу и сквашенное молоко в кол-ве 20% к весу жира с кислотностью 85—100° Тернера нагревают 0,5 часа при 95°), 10% кокосового масла и 0,5% топленого сливочного масла. Добавление в ароматизированный жир диацетила также повысило вкусовые качества маргарина. Опыты с применением импортных ароматизаторов (в частности, «Хаармант и Реймер») дали отрицательные результаты. А. Емельянов

65693. Ворошитель маргариновой стружки в бункере шнековой месильной машины непрерывного дей-

ствия. Данович М. И. В сб.: В борьбе за техн. прогресс. № 2, Краснодар, «Сов. Кубань», 1957, 21—23

Для облегчения прохождения уплотненной маргариновой стружки в вакуум-комплектор на Краснодарском масложиркомбинате применен с положительными результатами ворошитель. Установленный в питательном бункере он разрыхляет уплотненную массу маргарина между валками. Приведены схема и описание.

А. Емельянов

65694. **О роли катализаторов в процессе окисления парафина до жирных кислот.** Маньковская Н. К., Москвина Г. И., Ж. прикл. химии, 1958, **31**, № 2, 261—265

Изучен процесс накопления к-т при окислении смоляных немецких парафинов (П) (з-дов Кёпсен, Гельцау, Розитц) и нефтяных (дорогобычский и румынский) в присутствии 0,2 и 0,4% $KMnO_4$ и возвратных фракций П, содержащих гидроксильные и карбонильные соединения. Окисление начиналось при 130° и постепенно понижалось до 107°. Окисление велось до кислотного числа 70. Указано, что процесс окисления П вначале резко ускоряется добавкой легко окисляющихся нейтр. кислородсодержащих соединений. Ускорение и направление процесса в сторону предпочтительного образования жирных к-т достигается в присутствии тонкодисперсных соединений Mn, кол-во которого (0,2—0,4) зависит от исходного парафина и условий р-ции.

Н. Соловьева

65695. **Метод фракционирования на бумаге минеральный восков и аналогичных веществ.** Линдеман (Methode der fraktionierten Blattextraktion von Mineralwachsen und ähnlichen Substnzen. Lindemann H.), Fette, Seifen, **Anstrichmittel**, 1957, **59**, № 11, 953—956 (нем.)

Тонкую бумагу пропитывают исследуемым воском (В), нагретым на 20° выше т-ры застывания. Затем бумагу с застывшим слоем В опускают в р-ритель при 20°; в течение 1,5—2 час., через каждые 10 мин., отбирают определенную часть р-ра и после отгонки р-рителя количественно учитывают фракции, перешедшие в р-р. Аналогично проводят экстракцию при 30, 40, 50, 60 и 70°. Кол-во фракций, переходящих в р-р в определенное время при определенной т-ре, является характерным для каждого В. Приведены графич. данные о соотношении фракций в различных В.

В. Мазюкевич

65696. **Влияние различных алканоламинов на внешний вид ионогенных восковых дисперсий, дающих блестящие покрытия без полировки.** Кселик (Einfluß verschiedener Alkanolamine auf das äußer Aussehen ionogener Selbstglanzwachs — Dispersionen. Kselik Georg), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1958, **84**, № 6, 159 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Введением в восковые дисперсии алканоламинов (триэтаноламин, морфолин, аминометилпропанол и т. д.) достигается получение политур, не требующих полировки, различных тонов от молочно-белого до темно-коричневого. Окраска зависит от типа и кол-ва применяемых алканоламинов, а также от свойств воска и различных добавок.

Р. Левитанайте

65697. **Определение степени сопротивления восковой пасты ударам.** Чапман, Зимерман, Браско (Shock resistance of paste wax. Chapman Francis E., Zimmerman Dean R., Brusko Paul D.), Soap and Chem. Specialties, 1957, **33**, № 7, 66—67, 99 (англ.)

Консистенция, определяемая пенетрометром, не характеризует всех свойств восковой пасты (ВП). Важно отсутствие деформации ВП при толчках и ударах, имеющих место при перевозках и т. п. Разработана конструкция прибора, дающего возможность учитывать изменения ВП при ударах о стенки банок. К пластине на регулируемых ножках прикреплен штатив с маятником, на нижний конец которого спец. зажимом укрепляется банка с ВП, темперированной при 37° (18 час.). Маятник закрепляется под определенным углом, указываемым на шкале циферблата. При спуске закрепления маятник, стремясь принять вертикальное положение, ударяет банку с ВП по преграде, прикрепленной к пластине в месте, соответствующем нулевому положению конца маятника. После произведенного удара определяют внешние изменения ВП.

В. Мазюкевич

65698. **Заметки о рецептурах.** Торричелли (Appunti e note formule. Torricelli Giorgio), Ingegneria chim., 1956, **5**, № 4, 17—22; № 5, 17—19 (итал.)

Дается ряд рецептур мастик для натирания полов, клея для обуви, пасты для полировки металлов, дезинфицирующей жидкости, печатных красок, продукта для пропитки и склейки гофрированных картонов и материалов для покрытия гальванопластич. ванн.

М. Нагорский

65699. **Улучшения в производстве мыла. Часть I, II.** Уэлс (Improvements in soap production. Part I, II. Wells F. V.), Soap and Chem. Specialties, 1956, **32**, № 5, 41—44, 225; № 6, 49—59, 180 (англ.)

Обзор. Библ. 25 назв.

Ф. Неволин

65700. **Охлаждение мыла в формах.** Бём (Seifen — Kühlung in Formen. Böhm Johannes), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1958, **84**, № 6, 146 (нем.)

Применение форм для охлаждения мыла вместо прессов имеет следующие преимущества: охлаждение сопровождается доомылением, не нарушается естественная кристаллизация мыла, облегчается удаление из мыльной массы загрязнений. При быстром охлаждении мраморного мыла оно остается одноцветным.

Р. Левитанайте

65701. **Мыльные палочки — добавки и получение** (Seifennadeln — Ansätze und Herstellung. E. W.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1958, **84**, № 6, 145—146 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Приведены состав мыльных палочек (П) и технология их получения. В качестве добавок к П применяют дистил. жирные к-ты животных жиров в сочетании с жирными к-тами кокосового и пальмового масел. Даны составы добавок. Мыльная основа П должна содержать в среднем 86—87% жирных к-т и 0,11—0,13% свободного NaOH. Смесь для приготовления П содержит 100 *кг* мыльной основы, 0,250 *кг* трилона BW, 0,5—1,0 *кг* карбоксиметилцеллюлозы, 1 *кг* гексаметафосфата Na, 0,3—0,5 *кг* душистых в-в и 0,03—0,05 *кг* оптич. отбеливателя.

М. Каплун

65702. **Быстрое определение жира.** Покорный (Poznámka k rychlému stąnovení veškerého tuku. Pokorný A. G.), Chem. průmysl., 1957, **7**, № 7, 363 (чешск.)

Описан экстракционный метод определения нейтр. жира в мыле. Для определения жира берется навеска мыла 0,5—1,0 *г*. Экстракцию производят петр. эфиров в течение 2—3 час. Дан чертеж прибора для экстракции.

Ю. Ромаков

65703. **Классификация поверхностноактивных веществ.** Финиция, Гуицетти (Classificazione dei tensioattivi. Finizia A., Guizzetti P.), Riv. ital. essenze profumi, piante offic., olii veget., saponi, 1957, **39**, № 11, 575—581 (итал.)

65704. **Синтетические анионные моющие вещества.** Гершенович А. И., Хим. наука и пром-сть, 1956, **1**, № 3, 298—311

65705. **Антибактерицидные амфолитные поверхностноактивные агенты.** Шмиц, Гаррис (Germicidal ampholytic surfaceactive agents. Schmitz Adolf,

Harris W. Sim), Manufact. Chemist, 1958, **29**, № 2, 51—54 (англ.)

Показано преимущество амфолитных поверхностноактивных в-в (АВ) по сравнению с катионными поверхностноактивными в-вами (малая токсичность, бóльшая бактерицидная активность и др.). Доказано, что антибактерицидные свойства АВ повышаются с увеличением аминогрупп в молекуле. Н. Когривова

65706. Продукты конденсации окиси этилена в производстве мыла. Чакерт (Ethylene oxide condensation products in the soap industry. Tschakert Hans E.), Soap, Perfum. and Cosmetics, 1958, **31**, № 3, 265—266 (англ.)

См. РЖХим, 1958, 30351.

65707. Механизм действия антиресорбционных веществ в моющих растворах. Стилло, Колат (The mode of operation of antiredeposition agents in detergent solutions. Stillo H. S., Kolat R. S.), Text. Res. J., 1957, **27**, № 12, 949—961 (англ.)

65708. Оптические отбеливатели в моющих средствах. Части I, II. Зигрист (Optical brighteners in detergents. Parts I, II. Siegrist A. E.), Soap and Chem. Specialties, 1955, **31**, № 11, 44—47, 179, 181; № 12, 58—60, 113 (англ.)

Обзор. Библ. 15 назв. Н. Л.

65709. О способности сцепления амфолитных мыл с поверхностями твердых тел. Крамер (Über das Haftvermögen von Ampholytseifen an den Oberflächen fester Körper. Cramer G.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1958, **60**, № 1, 35—39 (нем.)

Показано, что пленка поверхностноактивного в-ва, адсорбированного на поверхности твердого тела при обработке его «Тэго 51» (I), содержащего амфолитное мыло (АМ), является эффективным дезинфицирующим средством. I рекомендуется для дезинфекции в хирургич. практике, а также для дезинфекции аппаратуры, применяемой в произ-ве продуктов питания. Указано, что при обработке I емкостей с последующей промывкой, кол-во токсич. АМ, проникающего в продукты питания, не превышает допустимой нормы. Р. Левитанайте

65710. Эффективность различных алкилоамидов как стабилизаторов пены. Даттон, Рейниш (The effectiveness of different alkylolamides as foam stabilisers. Dutton K. R., Reinisch W. B.), Soap. Perfum. and Cosmetics, 1958, **31**, № 1, 44—50 (англ.)

Приведены описание и результаты испытания двух методов измерения пеностойкости, воспроизводящих условия стирки. 1. Пеностойкость измеряют в аппарате для взбивания яиц при 30° в течение 1 мин. (30 сек. при 112 об/мин, 30 сек. при 56 об/мин.), после чего немедленно отсчитывают высоту пены по делениям, нанесенным на стенки аппарата. 2. На спец. лабор. установке (описание и схематич. чертеж которой приведены) пену получают продуванием струи воздуха через исследуемый р-р детергента. Пену направляют через цилиндр, заполненный сплетением найлоновых волокон, проходя через которое она частично разрушается. Рассмотрены сравнительные результаты определения этими методами пеностойкости детергента (додецилбензолсульфоната) с добавлением моноэтаноламидов кокосового масла и лауриновой к-ты. А. Емельянов

65711. О химии процессов при химической чистке. Йокояма (Yokoyama Shikanosuke), Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1958, **11**, № 2, 170—175 (японск.)

Обзор. Библ. 8 назв. М. С.

65712. Дальнейшие исследования механизма действия карбоксиметилцеллюлозы в моющем растворе. Штавиц, Клаус, Хёпфнер (Weitere Untersuchungen über den Wirkungsmechanismus von Carboxymethylcellulose in Waschflotten. Stawitz J., Klaus W., Höpfner P.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1958, **60**, № 2, 94—95 (нем.)

При стирке белья в моющем р-ре, состоящем из активномоющих в-в и щелочи и содержащем небольшие кол-ва ($\leqslant$0,02%) карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), на поверхности ткани адсорбируется до 130 γ КМЦ на 1 *г* хлопчатобумажной ткани. Показано, что адсорбированная КМЦ предотвращает повторное осаждение грязевых частиц на ткани, тем самым значительно ослабляя эффект «посерения». Дополнительное введение КМЦ в загрязненный моющий р-р действует аналогичным образом. Р. Левитанайте

65713. Критическая концентрация моющего вещества. Рёш (Über die kritische Konzentration der Waschwirkung. Rösch M.), Textil-Praxis, 1958, **13**, № 3, 288—292, 10 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Графически показаны результаты эксперим. определения зависимости моющего действия (МД) от конц-ии и р-ции среды моющего р-ра. Показано, что критич. конц-ия (КК) моющего в-ва выше для хлопчатобумажной ткани (ХТ), чем для шерсти. При стирке ХТ в щел. моющем р-ре КК алкилсульфата (1,25 *г/л*), алкилсульфоната (1,5—2 *г/л*) и алкилбензолсульфоната (1—1,5 *г/л*) ниже, а МД выше, чем для нейтр. и кислого моющих р-ров. При стирке шерсти в щел. и нейтр. р-рах КК неионогенного продукта конденсации (I) алкилфенола и 9 молекул окиси этилена соответственно 0,75 и 1,5 *г/л* с хорошим МД. I дает хорошее МД и в кислой среде, где его КК 0,75 *г/л*. Алкилбензосульфонат также дает лучшее МД в кислой среде, но его КК значительно выше, чем для неионогенных моющих в-в, и приближается к КК мыл. Р. Левитанайте

65714. Определение небольших количеств неорганических сульфатов в сульфированных маслах. Мотояма, Окада (Determination of small amounts of inorganic sulfate in sulfonated oils. Motoyama R., Okada S.), Oléagineux, 1958, **13**, № 1, 169—173 (англ.; рез. франц.)

Присутствие неорганич. сульфатов (I) в сульфированных маслах вызывает нежелательные явления при пользовании детергентами. Для контроля предложен колориметрич. метод определения I в сульфированных маслах, основанный на р-ции с $BaCrO_4$ (желтое окрашивание). Кол-во ионов CrO_4^{2-} и интенсивность окрашивания пропорциональны конц-ии SO_4^{2-} (в пределах 15—120 *мг/л*) по ур-нию: $\lg T = \varepsilon - C$, где $\lg T$ — величина поглощения, ε — коэф. поглощения, C — конц-ия ионов SO_4^{2-} в *мг/л*. I отделяют от анионов экстракцией спиртом или образованием комплексных солей *n*-толуидина и экстракцией органич. р-рителем [напр., смесь CCl_4 и *н*-бутанола (9 : 1)]. Для удаления в-в, мешающих определению, применяют аниониты (напр., амберлит IR-4B), не отделяющие, однако, полифосфатов. Все определение I в образцах проводится за 1 час, при применении ионообменных смол за 2 часа. При содержании I $<$ 0,1% применяют обработку 10%-ным солянокислым р-ром *n*-толуидина и ионообменной смолой. А. Емельянов

65715. Стирка текстильных изделий из искусственного волокна. Фиртель (Das Waschen von Textilien aus Chemiefasern mit einer Schlußbetrachtung über den Stand der Kennzeichnung der Waschbarkeit in Deutschland. Viertel O.), Reyon, Zellwolle und and. Chemiefasern, 1957, **7**, № 7, 494, 497—501 (нем.)

Обсуждаются строение хлопчатобумажных, перлоновых и найлоновых текстильных изделий и способность их к загрязнению; дана характеристика загрязнений. Испытания на прочность ниток чулка показали необходимость усиления мест, подвергающихся действию

пота и механич. воздействию (носок). Стирка при 70° показала преимущество тонких моющих средств перед мылом как в отношении белизны, так и сохранения прочности тканей. Указано на необходимость применения просторных сосудов для стирки во избежание перегрева текстиля при прикосновении к нагретым стенкам. Рекомендовано применение оптич. отбеливателей. Отмечается необходимость снабжения потребителей инструкцией с описанием способа стирки изделий из искусств. волокна. Г. Шураев

65716 П. **Дренажное приспособление для экстракционного аппарата. Андерсон** (Drainage device for solvent extraction apparatus. Anderson Raymond T.) [International Basic Economy Corp.]. Пат. США 2782928, 26.02.57

Выходящий из экстрактора шрот (Ш) содержит р-ритель и определенное кол-во растворенного в нем масла. Для снижения потерь масла и нагрузки испарителей р-ритель из Ш целесообразно удалить возможно более полно. Для этого предлагается приспособление (П), устанавливаемое между экстрактором и испарителем для Ш. П дается в двух вариантах: 1) скребковый транспортер с горизонтальной верхней ветвью, движущейся по перфорированному днищу и наклоненной под небольшим углом нижней; рабочей является только верхняя ветвь, под которой находится желоб для стекающей мисцеллы, выводимой из П экстрактор через штуцер, расположенный со стороны, противоположной выводу Ш после стока; нижняя ветвь служит только для извлечения из стекшей мисцеллы мелких частиц Ш, увлекаемых скребками на верхнюю ветвь; 2) скребковый транспортер с горизонтальными верхней и нижней ветвями, движущимися по перфорированным днищам; выделенная из Ш мисцелла попадает в сборники с наклонными днищами, боковыми стенками которых являются стенки П; стенка П, в сторону которой направлен уклон днищ сборников, перфорирована, благодаря чему мисцелла выходит из П и возвращается в экстрактор. В обоих вариантах Ш из П выводится через течку, расположенную по вертикальной оси П, причем к течке Ш подается двухходовым шнеком. В. Белобородов

65717 П. **Предотвращение реверсии цветности хлопкового масла. Дечари, Купперман, Тербер** (Cottonseed oil color reversion prevention. Dechary Joseph M., Kupperman Roslyn P., Thurber Francis H.) [United States of America as represented by the Secretary of Agriculture]. Пат. США 2787625, 2.04.57

Неочищенное хлопковое масло, содержащее госсипол и родственные красящие в-ва, перемешивают с незначительным кол-вом *п*-аминобензойной к-ты (I) при 20—80°. Образуемые в результате р-ции **I** с госсиполом не растворимые в масле производные **I** отделяют механич. средствами (фильтрацией, центрифугированием) перед щел. рафинацией масла. Приведены примеры указанной обработки хлопковых масел, полученных по разным технологич. схемам (2 моля **I** на 1 моль госсипола). Во всех случаях рафинация и отбелка этих масел после их хранения при 38° (30 дней) дали значительное снижение цветности по сравнению с контрольными образцами, не подвергнутыми предварительной обработке **I**. Г. Фрид

65718 П. **Рафинация растительных масел. Хейс, Вольф** (Refining vegetable oils. Hayes Lester P., Wolff Hans) [A. E. Staley Manufacturing Co.]. Пат. США 2782216, 19.02.57

Запатентован способ рафинации растительных масел, заключающийся в том, что гидратацию осуществляют в присутствии небольших кол-в ангидридов низкомолекулярных моно- или дикарбоновых к-т, напр. уксусной, пропионовой, масляной, малеиновой, янтарной и др. Гидратированное масло отделяют центрифугированием от водн. фазы, содержащей гидрофильные в-ва, и подвергают адсорбционной отбелке и дезодорации в вакууме. Это приводит к значительному уменьшению содержания свободных к-т, вследствие чего щел. нейтр-ция становится излишней. Пример. К 1500 *г* неочищ. экстракционного соевого масла, нагретого до 60°, добавляли сначала 1,5 *г* $(CH_3CO)_2OK$ (перемешивание 5 мин.), а затем 22,5 *г* воды (перемешивание 15 мин.) с повышением т-ры до 85°. Центрифугированием смеси (15 мин. при 1800 об/мин.) отделяли водн. фазу, содержащую гидрофильные в-ва. Гидратированное масло (после обработки отбельной землей и активированным углем) подвергают дезодорации паром (225°, 4 *мм* рт. ст.). Содержание свободных жирных к-т до дезодорации 0,27%, а после дезодорации 0,008%. Полученное указанной обработкой масла по качеству выше масла, получаемого обычной щел. нейтр-цией гидратированного соевого масла с последующей дезодорацией; лецитин после высушивания несколько более текуч, чем лецитин, получаемый обычным процессом гидратации соевого масла. Приведены 27 примеров практич. проведения процесса рафинации различных видов масел по данному патенту. Г. Фрид

65719 П. **Усовершенствование способа выделения белка из масличных семян. Юр** (Improvements in or relating to a method of isolating protein from seed of the kind containing oil and protein. Ure George Reid) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат. 743131, 11.01.56

Способ извлечения высококачеств. светлого белка из масличных семян состоит в том, что до или во время экстракции масла из этих семян, но перед извлечением белка из обезжиренного шрота, их обрабатывают альдегидом (предпочтительно формальдегидом) в жидкой или газовой фазе, при этом р-ция между альдегидом и красящими в-вами оболочки семян ускоряется в присутствии кислого катализатора (HCl-газ или разб. H_2SO_4). При применении водн. р-ра альдегида семена до экстракции из них масла высушивают. Пример. 250 ч. необрушенного арахиса вводят в 1000 ч. 1%-ного водн. р-ра формальдегида, нагретого до 90°. Через 1 мин. жидкости дают стечь, а арахис промывают холодной водой, высушивают на воздухе при 40°, измельчают и масло экстрагируют гексаном. Белок извлекают из обезжиренного шрота 0,1%-ным р-ром NaOH, а затем добавлением SO_2 осаждают его из щел. р-ра при pH 5 и промывают последовательно спиртом и ацетоном. Цветность 4%-ного р-ра белка в 0,2% NaOH (по Ловибонду) 0,6 красных при 2,8 желтых (цветность такого же р-ра протеина, извлеченного из необрушенного арахиса без обработки альдегидом, 5,4 красных при 7,3 желтых). Г. Фрид

65720 П. **Сложные эфиры ненасыщенных жирных кислот и аллилоксигидроксибутенов. Суэрн** (Unsaturated fatty acid esters of alloxy hydroxybutenes. Swern Daniel) [United States of America as represented by the secretary of agriculture]. Пат. США 2715132, 9.08.55

Аллилоксигидроксибутены (I) этерифицируют жирными к-тами (ЖК) и получают мономеры, способные к полимеризации и образованию пластич. высыхающих масел и синтетич. смол, а также могут быть пластификаторами смол при промежуточной эпоксидации. Смесь 27 *г* I, 56 *г* 80%-ной линоленовой к-ты, полученной из ЖК периллового масла, нагревают с обратным холодильником при 100 *мм* рт. ст. в токе N_2 в течение 17 час. Т-ру р-ции медленно поднимают от 155 до 215—220° в течение 6 час. Затем смесь оставляют при 50—55° для полного удаления выделившейся воды.

Эфир I и линолевой к-ты получают с колич. выходом в виде светло-желтого масла с кислотным числом 10, эфирным числом 153, йодным числом 274,5. Могут быть также использованы к-ты: ундециленовая, рицинолевая, элеостеариновая, дегидратированное касторовое масло, рыбий жир и т. д. Н. Соловьева

65721 П. Дезодорация гидрогенизированных жиров. Меркер (Deodorization of hydrogenated fatty oils. Merker Dwight R.) [Swift & Co.]. Пат. США 2783260, 26.02.57

Запатентован способ удаления специфич. запаха и вкуса гидрогенизированного жира обработкой жира 75%-ным р-ром фосфорной к-ты при нагревании (60—95°) и перемешивании с одновременной аэрацией и последующей обработкой адсорбентами. Необходимость аэрации вызывается тем, что при проведении процесса в отсутствие кислорода воздуха (в атмосфере инертного газа или при вакууме) не обеспечивается полное удаление запаха. Пример. К гидрогенизированному соевому маслу добавляют 2 вес.% 75%-ного р-ра фосфорной к-ты при энергичном перемешивании и аэрации и смесь нагревают до 90—95° (30 мин.). Затем, продолжая перемешивание и аэрацию, к смеси добавляют 4 вес.% отбельной земли и повышают т-ру до 135° (30 мин.), после чего смесь охлаждают до 60°, фильтруют и дезодорируют паром (235°, 3 часа). Отработанное масло хорошо сохраняется в течение недели при 60°, в то время как у контрольного образца, дезодорированного при 235° в течение 3 час., но без предварительной обработки его перед дезодорацией, появилась реверсия запаха и вкуса уже через 2 дня хранения в тех же условиях. Г. Фрид

65722 П. Метод непрерывного смешения. Джонсон (Continuous method of mixing. Johnson Ogden) [Ford. Bacon & Davis, Inc.]. Пат. США 2770544, 13.11.56

При получении применяемых в произ-ве кулинарных изделий шортенингов (Ш) к ним необходимо добавлять различные в-ва: эмульгаторы, антиоксиданты, стеарин и др. Добавляемые в-ва должны быть хорошо смешаны с Ш и равномерно распределены в нем. Для этого предложен метод непрерывного введения добавляемых в-в в поток Ш, движущегося в трубе под давл. 21 *кг/см²*. Полученная грубая смесь выбрасывается в емкость с пониженным давлением, что является причиной создания в системе высокой степени турбулентности, благодаря чему происходит тесное смешение. Турбулентность можно усилить подмешиванием газа и переохлаждением Ш. Т-ра Ш должна быть выше т-ры плавления добавляемого в-ва. В. Белобородов

65723 П. Стабилизация окраски жира. Симс, Нелсон (Tallow color stabilization. Sims Rex J., Nelson De Witte) [Swift & Co.]. Пат. США 2783256, 26.02.57

Метод стабилизации окраски жира заключается в обесцвечивании жира жидким пропаном и немедленном добавлении после этого 0,01—1,0 вес.% гексаметилентетрамина. М. Землянухина

65724 П. Метод разделения смесей сернокислых эфиров, полученных из высокомолекулярных и парафиновых углеводородов. Роттиг (Verfahren zur Trennung von Chemischen aus Schwefelsäureestern von höhermolekularen Kohlenwasserstoffen einerseits und Paraffinkohlenwasserstoffen andererseits. Rottig Walter) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 947241, 16.08.56

В предложенном методе разделения смесей сернокислых эфиров, полученных из высокомолекулярных углеводородов (C_{12} — C_{20}) и парафиновых углеводородов, нейтр-цию рекомендуется проводить безводной мелкоизмельченной гидроокисью щел. металла, которую предварительно нагревают до 350—450°, а затем охлаждают до ~ 20°. Применением твердой безводн. гидроокиси удается снизить скорость нейтр-ции и вследствие этого понизить кол-во реакционного тепла, выделяемого в единицу времени, что дает возможность т-ру нейтр-ции поддерживать в желаемых границах, избегая местных перегревов; содержание воды в продукте снижается вследствие этого с 10 до 2—4%. Пример. 1500 *мл* синтетич. бензиновых фракций (т. кип. 210—340°, содержание олефинов 23%, спиртов 8%), охлаждают до 2° и в течение 5 мин. добавляют к смеси, охлажденной также до 2° и состоящей из 120 *мл* H_2SO_4 (18% SO_3) и 500 *мл* остаточного парафинистого продукта от предыдущего сульфирования. Реакционную смесь перемешивают в течение 15 мин., причем с помощью внешнего и внутреннего охлаждения т-ру поддерживают ⩽ 5°. После этого прибавляют 120 *г* мелкоизмельченного NaOH, который предварительно в течение 30 мин. нагревают до 420°, а затем охлаждают до ~20°. Чтобы избежать интенсивного образования карбоната, процесс проводится в атмосфере инертного газа(напр., N_2). Продукт в течение нескольких часов подвергают экстракции гексаном для удаления непрореагировавших парафиновых углеводородов. Na-соли продуктов сульфирования имеют консистенцию густого сиропа и светло-коричневую окраску. Содержание воды в продукте 4%, выход 93% от теоретического. Такой же выход получают при применении 170 *г* KOH вместо 120 *г* NaOH. Н. Кельцев

65725 П. Метод изготовления твердых блестящих восков. Клейн, Престинг, Вальтер (Verfahren zur Herstellung von Hartglanzwachsen. Klein Otto, Presting Willi, Walther Gerhard). Пат. ГДР 12543, 1.02.57

Доп. к пат. ГДР 7997 (РЖХим, 1958, 107413) Предусматривается замена в рецептуре воска макропарафинов их твердой восковой фракцией, а также возможность рафинирования воска серной к-той конц-ии ⩾70%. Изменение в рецептуре исключило операцию удаления мягких компонентов макропарафинов и позволило вводить в реакционную среду > 35% горного воска (МВ). Выделение смоляной части МВ (в случае надобности) азотной к-той или селективными р-рителями может производиться непосредственно из реакционной смеси. Пример. 60 ч. неочищ. МВ (т. размягч. 78°, кислотность (К) 30, число омыления (ЧО) 90) и 40 ч. твердой фракции макропарафинов (т. размягч. 94°, К 0,5, ЧО 0,5, пенетрация по Ричардсону 1,5 при 20° и 100 *г* нагрузки) расплавляют и смешивают. При работающей мешалке и обогреве котла, постепенно, в течение 3 час., вводят в смесь 50 ч. 40%-ной HNO_3, поднимая т-ру с 100 до 104°. После кратковременного отстоя жидкая нитрованная смола, собравшаяся на дне сосуда, удаляется и в остаток, в течение 3 час., вводят 30 ч. 87%-ной H_2SO_4, поднимая при этом т-ру смеси до 185°. После удаления асфальтовых и коксообразных в-в и удаления остатка H_2SO_4 в котле остается 60 ч. очень твердого хрупкого воска натурального желтого цвета (т. размягч. 83° К 38,3, ЧО 63,6, пенетрация по Ричардсону 1,5 при 20° и 100 *г* нагрузки). Н. Гарденин

65726 П. Способ получения свечей с цветными узорами и других предметов из воска. Зауэраккер (Verfahren zur Herstellung von farbig gemusterten Kerzen und anderen Gegenständen aus Wachs u. dgl. Saueracker Max) [Fa. J. Ch. Herrmann]. Пат. ФРГ 1007000, 31.10.57

Восковую фольгу с нанесенными на ней при помощи пигментов узорами или фигурами обертывают вокруг свечи и приклеивают путем расплавления. Фольгу можно приклеивать неокрашенной или окрашенной стороной. В последнем случае горящая свеча дает оптич. эффект, заключающийся в контрастирова-

ния блеска прозрачных участков свечи с непрозрачными окрашенными частями. М. Каплун

65727 П. **Способ получения устойчивой надписи на материале, постепенно растворяющемся при употреблении** (Procédé pour munir d'inscriptions durables une matière appelée à se dissoudre progressivement à l'usage.) [Jean Boissot]. Франц. пат. 1129287, 17.01.57

Рельефные надписи на материале, растворяющемся при употреблении, напр. на кусках мыла, быстро смываются. Для получения устойчивого изображения в кусках мыла делают сквозные фигурные вырезы, соответствующие той или другой надписи, и в них вставляют под давлением приготовленные заранее буквы из этого же мыла, но окрашенные в другой цвет. А. Емельянов

65728 П. **Моющие смеси, содержащие сульфоксиды.** Уэбб (Sulfoxide containing detergent compositions. Webb Irving D.) [Union Oil Co. of California]. Пат. США 2787595, 2.04.57

Патентуются моющие смеси, содержащие (в %): а) 5—40 одного или нескольких диалкилсульфоксидов (ДС) общей ф-лы R(R')SO, где R — метил или этил; R' — алкильная группа с 6—22 атомами C (напр., гексил, гептил, додецил, тетрадецил и т. д.); б) ⩾ 30 водорастворимой соли (напр., сульфаты, карбонаты, силикаты, фосфаты, бораты щел. металлов или их смеси). Смесь может содержать небольшое кол-во карбоксиметилцеллюлозы для улучшения суспендирования загрязнений. ДС получают р-цией метил- или этилмеркаптанов с олефинами с образованием диалкилсульфида, окисление которого дает ДС. Предложенные составы обладают высокими поверхностноактивными и моющими свойствами. С. Басс

65729 П. **Моющая и отбеливающая смесь.** **Пресснер** (Detergent and brightening composition. Pressner Samuel). Пат. США 2730503, 10.01.56

Патентуется моющая и отбеливающая смесь для текстиля, изготовленного из содержащего азот волокна. В состав смеси входят алкилпроизводные аминокумарина, в которых алкильные группы (метил или этил) присоединяются к аминному азоту, а аминогруппа — к бензольному ядру [напр., 4-метил-7-диэтиламинокумарин (I)]. I добавляют к неионному поверхностноактивному агенту (ПА), в котором алкильная группа имеет 8 атомов C [изооктилфеноксидодекаэтоксиэтанол (II)], в кол-ве 2—10%, достаточном для того, чтобы получить флуоресценцию на обрабатываемом материале. При этом соотношении р-р I в ПА остается прозрачным и распределяется равномерно на обрабатываемом материале. В качестве добавки можно применить анионный детергент, водорастворимую соль алкилфеноксиполиэтиленгликолевого эфира $R-(OCH_2CH_2)_nOCH_2CH_2OSO_3Na$, взятой в равном кол-ве с II. Пример. Состав (в %): II 20, изобутилфеноксипентаэтоксисульфат Na 20, I 1—1,5, остальное — вода. Е. Киселева

65730 П. **Способ получения сухих очищающих составов.** **Матьюс, Стоффер** (Method of preparing dry cleaning compositions. Mathews Martin B., Stauffer Charles E.) [R. R. Street & Co. Inc.]. Пат. США 2785134, 2785135, 12.03.57

Способ приготовления сухого очищающего состава включает проведение р-ции между сложными эфирами дикарбоновых (пат. 2785134) или поликарбоновых (пат. 2785135) к-т и водн. р-ром бисульфита щел. металла (напр., Na). Спиртовый радикал эфира содержит 6—10 (пат. 2785134) или 6—22 (пат. 2785135) атомов C (напр., октил, нонил, фенилэтил, олеил, тетрадецил, лаурил и др.), а к-та имеет двойную связь (малеиновая, аконитовая и др.). Р-цию проводят в минер. масле, имеющем т. кип. 200—400°, которое берут в кол-ве, достаточном для поддерживания реакционной смеси в жидком виде. Процесс длится до 24 час. при 95—110°. В конце р-ции в смесь добавляют жидкий летучий органич. р-ритель, который отгоняют вместе с водой при < 190°. Обезвоженную смесь фильтруют для отделения неорганич. солей. По пат. 2785135, напр. 320 вес. ч. дилаурилмалеата, полученного этерификацией лаурилового спирта малеиновым ангидридом, смешивают с 30 вес. ч. масла (начальная т. кип. 225°), 100 вес. ч. воды и 100 вес. ч. бисульфита Na. Смесь нагревают при перемешивании в течение 24 час. при 98—100°. Затем к смеси добавляют 90 вес. ч. масла и 90 вес. ч. тетрахлорэтилена (I), смесь нагревают до 185°, удаляя воду и основную часть I. К остатку добавляют еще 110 вес. ч. масла и после охлаждения до 20° его фильтруют. Прозрачный фильтрат, свободный от неорганич. солей и воды, содержит до 50 вес.% дилаурилсульфосукцината Na. Патентуемые продукты используются в качестве детергентов и эмульгирующих агентов. С. Басс

65731 П. **Гибкие листы для мытья и чистки** (Flexible sheets for washing and cleaning purposes) [Haven Household Manufacturing Co. Ltd]. Англ. пат. 714574, 1.09.54

Патентуются гибкие бумажные листы, устойчивые по отношению к к-там, моющим средствам и пр. и применяемые для вытирания тарелок и другой посуды. Высокую прочность во влажном состоянии листам придают пропиткой мочевино- или меламиноформальдегидной или виниловой смолой. Напр., промокательной бумаге придают пористость, и затем она может быть обработана серной к-той. Е. Киселева

См. также: Синтез жира *Aspergillus nidilaus* 24618Бх. Определение коэф. преломления тонких слоев жирных к-т 63919. Жирные к-ты в пищевых продуктах 65813

УГЛЕВОДЫ И ИХ ПЕРЕРАБОТКА

Редактор *М. С. Гарденин*

65732. **Уменьшение веса сахарной свеклы при хранении.** **Драховская, Шандера** (Vysychání cukrovky. Drachovská Miroslava, Sandera Karel), Listy cukrovarn., 1958, **74**, № 2, 29—35 (чешск.; рез. русск., нем.)

По различным заграничным данным потери свеклы при хранении в нормальных условиях могут быть приняты ~ 0,03% в сутки. Проведенные опыты показали следующие суточные потери веса в %: отдельных корней 1,5—0,2, в малых кучах 0,1—0,07, в кучах до 1 *т* 0,1—1,5 и > 3 *т* 0,02—0,04. Опыты за ряд лет подтвердили, что потери зависят также от состояния свеклы, размера корней и кагатов, способа укрытия и консервирования и температурных условий; данные об этом приводятся. На основе математич. обработки результатов исследований и изучения причин высыхания свеклы под воздействием различных факторов указаны возможные потери веса свеклы при хранении в разных кагатах; при рациональных методах хранения потери можно снизить до 0,4—0,04% в сутки. На основании полученных результатов можно наметить потери свеклы при хранении в открытых кучах в поле и в кагатах на придорожных приемочных пунктах и на з-дах. Н. Баканов

65733. **Формула для определения сахара в жоме и диффузионной воде.** **Заремба** (Wzór na oznaczanie cukru w wysłodkach i wodzie wysładzającej. Zaręba Zbigniew), Gaz. cukrown., 1957, **59**, № 11, 297—299 (польск.)

Проведен математич. анализ процесса диффузии для

случая работы на чистой воде и работы с возвратом диффузионных вод. Выведены ф-лы для расчета содержания сахара в жоме и диффузионной воде. Расчетные данные хорошо совпадают с результатами анализов. Я. Штейнберг

65734. Влияние синтетических органических коагуляционных средств на скорость осаждения солей кальция и глин. II. Действие на каолинит и бентонит. Фидлер (Beeinflussung der Absetzgeschwindigkeit von Calciumsalzen und Tonen durch synthetische organische Flockungsmittel. II. Beeinflussung der Absetzgeschwindigkeit von Kaolinit und Bentonit. Fiedler H. J.), Z. Zuckerind., 1957, **7**, № 12, 589—593 (нем.; рез. англ., франц.)

Исследовано действие выпускаемых пром-стью синтетич. органич. коагуляторов (Separan 2610, HPAN, Krilium 6, VAMA) на скорость осаждения CaO, $CaCO_3$, $Ca_3(PO_4)_2$ и др. Установлено, что свежевыделившаяся суспензия $CaCO_3$ в сахарном р-ре слабее осаждается коагулянтом Separan 2610, чем в водн. суспензии без сахара, особенно при $\sim 20°$. Коагуляция резко увеличивается при повышении т-ры и увеличении кол-ва коагулянта. Полианионы HPAN и VAMA, наоборот, оказывают сильно коагулирующее действие на свежевыпавший $CaCO_3$ в сахарном соке уже при $\sim 20°$. Для осаждения глинистых суспензий наиболее эффективными оказались высокомолекулярные полиакрилат и продукты на базе полиакриламида, легко коагулирующие без добавки неорганич. солей, а также составные части глин. Часть I см. РЖХим, 1958, 41218. Г. Таращанский

65735. Рендеман сахара-сырца и выход рафината. Мирчев, Шандера (Rendement cukru a výtěžek afinády. Mirčev Atanas, Šandera Karel), Listy cukrovarn., 1958, **74**, № 2, 35—36, 37—38 (чешск.; рез. русск., нем.)

Опубликованы результаты 3 повторных заводских опытов рафинирования сахара-сырца с различным рендеманом (Р) для установления выхода в зависимости от цветности, зольности и Р. Описаны методика работы и приведены анализы сахара-сырца, рафинированного продукта и оттеков и дан баланс продуктов при переработке. Установлено, что сахар-сырец с высоким Р экономически невыгоден вследствие больших потерь сахара в оттеке и пределом, при котором рафинировка целесообразна, является Р сахара 94—95. Н. Баканов

65736. Истощение кормовой патоки с увеличением ее концентрации. Каганов И. Н., Твердохлебов Л. С., Сахарная пром-сть, 1958, № 2, 22—25

Лабораторные опыты по истощению кормовой патоки, предварительно сгущенной с 84 до 92% сухих в-в с интервалами в 1%, показали, что с увеличением конц-ии сухих в-в патоки, подвергаемой кристаллизации, доброкачественность ее сначала снижается, а затем возрастает. Для патоки сахарного з-да им. Сталина максим. истощение достигается при конц-ии конечной патоки 86,7—87,1 ед. Установлено также, что наибольшее истощение патоки зависит от длительности кристаллизации. Г. Бенин

65737. Применение этилендиаминтетрауксусной кислоты при определении связанных сахаров в мелассе. Шукла, Джолли, Прабху (Use of ethylenediaminetetraacetic acid in estimation of complexed sugars in molasses. Shukla J. P., Jolly S. C., Prabhu K. A.), Naturwissenschaften, 1958, **45**, № 4, 84—85 (англ.)

В мелассе (М) сахароза и редуцирующие сахара связаны с некоторыми несахаристыми в-вами, напр. с Ca^{2+}, Fe^{3+}, что делает неточным определение сахаров поляриметрич. методом. Опыты по определению сахаров в образцах М ряда тростниковосахарных з-дов Индии показали, что обработка р-ров М двузамещенной натриевой солью этилендиаминтетрауксусной к-ты (I) дает всегда большее содержание сахаров, так как 1,5% редуцирующих сахаров и 4,5% сахарозы находились в связанном состоянии; при обработке I сахара освобождаются и этим самым кол-во их может быть определено более точно, что весьма важно при установлении истощения М. Г. Бенин

65738. Определение потерь сахара в разжиженном сатурационном шламе по методу Шапиро. Добжицкий (Oznaczanie strat cukru w rozrzedzonym błocie saturacyjnym metodą L. I. Szapiry. Dobrzycki Jan), Gaz. cukrown., 1957, **59**, № 11, 285—289 (польск.)

Дан критич. анализ метода и влияние различных факторов на точность определения (приведены величины максим. относительных ошибок). Выведена более точная ф-ла коэф. пересчета величины поляризации на содержание сахара в процентах в густом шламе. Отклонения в технологии (недостаточная отмывка шлама от сахара, колебание уд. веса воды за счет наличия загрязнений или сахара, различная конц-ия шлама), а также ошибки выполнения (недостаточная дегазация анализируемого шлама, оседание шлама, неточности взвешивания и замера объема) резко влияют на результаты определений, делая методику не пригодной для производственного контроля. Я. Штейнберг

65739. К вопросу о применении сахариметров. Шауэр (Připomínky k používání sacharometrů. Šauer Z.), Kvasný průmysl, 1958, **4**, № 2, 39—40 (чешск.)

Указывается, что в пивоваренной пром-сти Чехословакии находится в обращении много сахариметров различных систем, градуированных при 17,5° С, 20°/4° С, в то время как по установленным нормативам уд. вес сусла должен определяться при 20°/20° С. Все это требует внесения температурных поправок в показания этих приборов по таблицам. Особенное внимание требует работа с сахариметром Баллинга, снабженном термометром в градусах R. Переводные таблицы для этого прибора не точны и имеют много ошибок. Его показания требуют корректировки по таблицам Плата и, кроме того, дополнительных поправок на разницу т-р между 14° R и 20° С. В Чехословакии созданы уже прототипы серии сахариметров для пивоваренной пром-сти с градуировкой 0%—6%, 6—12% и 12—20%, находящиеся сейчас на апробации, после чего они будут переданы пром-сти. Н. Баканов

65740. Быстрый метод определения числа зародышей микроорганизмов в условиях сахарной промышленности. Бартельмус, Першак (Schnellmethode der Keimzahlbestimmung in der Zuckerindustrie. Bartelmus Willy, Perschak Fridrich), Z. Zuckerind., 1957, **7**, № 6, 276—281 (нем.; рез. англ., франц.)

Описан метод быстрого определения числа микроорганизмов в продуктах свеклосахарного произ-ва (за 10 час. вместо 48 час. по методу Коха). На стерильную предметную пластинку, имеющую поле 25 × 40 *мм*, микропипеткой наносят испытуемую жидкость, а из капельницы добавляют питательную среду; хорошо перемешивают платиновой иглой и равномерно распределяют. После застывания смеси пластинку вводят в портативную влажную камеру (на 15—20 пластинок) для выращивания в течение 10 час. при 66, 70 и 75°. Затем пробу окрашивают и подсчитывают. Наиболее надежные результаты дала среда VIII, состоящая (в *г*): из 10 пептона, 5 мясного экстракта, 5 дрожжевого экстракта, 1 K_2HPO_4, 0,1 $MgSO_4$, 0,01 $FeSO_4$, 25 сахарозы, 20 агар-агара и 1000 *г* воды, при pH 7,2. Преимущество способа: короткое время выращивания,

очень малое кол-во питательной среды, незначительное разбавление пробы, незначительная потребность в лабор. площади и возможность организации контроля на месте. Г. Таращанский

65741. **Прямоточная двухпродуктовая схема варки утфелей.** **Ноэль** (A straight two-boiling system. Noel Rene), Rev. agric. et sucr. Ile Maurice, 1957, **36**, № 6, 284—286 (англ.)

Рекомендуется применять прямоточную (без вбросов) двухпродуктовую схему варки утфелей вместо трехпродуктовой в тех случаях, когда: 1) доброкачественность (Дб) утфеля 1-го продукта обеспечивает получение максим. кол-ва кристаллич. сахара, 2) Дб оттеков утфеля 1-го продукта соответствует требованиям варки конечного утфеля и 3) Дб оттеков соответствует вязкость, позволяющая производить варку утфеля из них непосредственно. Г. Бенин

65742. **О суммарной щелочности сока I сатурации.** **Карташев А. К., Головняк Ю. Д., Максимова Н. А., Жижина Р. Г.,** Сахарная пром-сть, 1958, № 2, 15—19

Лабораторные опыты не подтвердили предположения о том, что сок I сатурации с суммарной щелочностью приводит к затруднениям при фильтрации и повышенным потерям сахара и фильтр-прессной грязи. Колебания щелочности в котле I сатурации в пределах 0,20—0,02% CaO и образование сока с суммарной щелочностью при условии, что выходящий из котла сок будет иметь pH 10,8—11,0, практически не оказывает отрицательного влияния на качество этого сока и последующих продуктов. Г. Бенин

65743. **О переходе на уваривание утфеля первого продукта из сиропа повышенной плотности.** **Пономаренко А. П.,** Сахарная пром-сть, 1958, № 2, 20—22

С целью экономии пара на сахарном з-де им. Сталина (Полтавской обл.) применена схема 3-корпусной выпарки под давлением с концентратором и сгустителем, позволяющая получать сироп плотностью 73,2—75,2% сухих в-в; вакуум-аппараты обогреваются на этом з-де исключительно экстра-парами 2-го корпуса выпарки. Затруднений при сульфитации и фильтрации сиропа с повышенной плотностью не наблюдалось. Г. Бенин

65744. **Пневматическое устройство для отделения загрязнений от свеклы и сортировки свекольных хвостиков и их переработка.** **Коутский** (Odlučováni balastu ze řepy a tříděni kořínků pneumatickým zařízením, a s tím souvisící otázka zpracování řepních kořínků. Koutský Josef), Listy cukrovarn., 1958, **74**, № 2, Inform. služba, 2—5 (чешск.)

Применяемые обычно приспособления для удаления от свеклы соломы, ботвы и хвостиков (X) работают неудовлетворительно: грабельные соломоуловители уже при -2—$3°$ не действуют, а грохота для отделения X значительно увеличивают их кол-во, отламывая X от цельной свеклы. Описывается новое пневматич. устройство, построенное на принципе обычных воздушных зерновых сортировок для отделения от свеклы примесей. Даны схема устройства, выбор и расчет вентилятора. На сахарном з-де в Дымокурах аппарат проверялся при механич. укладке влажной свеклы. Отделяемые X разделялись на 2 группы диам. 10 и >10 *мм*. Вентилятор имел производительность 3 $м^3/сек$, давл. 176 *мм* водн. ст. и скорость воздуха 57 *м/сек*. На з-де в Тоушене установка находилась перед весами, на течке от ковшевого элеватора. Все X весом до 30 *г* хорошо отделялись и отбрасывались воздухом на 140 *см*; X, весившие до 21 *г*, падали на расстоянии 200 *см*, а остальные, более легкие, примеси уносились на 3—5 *м*. Крупные X поступали на резку вместе со свеклой. При содержании 4—5% сахара X можно присоединять к высоложенному жому для повышения кормовой ценности. Пневматич. способ отделения X можно применять при предварительной обработке сточных моечных вод перед их фильтрацией (приведена схема такой установки), а также при механич. кагатировании свеклы, при котором X диам. 30—35 *мм* получается ~ 3—4%. Они могут быть переработаны вместе со свеклой, не затрудняя работу диффузионной установки. Н. Бакапов

65745. **Крахмал сахарного тростника и его влияние на фильтрационную способность сахара.** **Бьюкенен** (Recent observations on sugarcane starch and its effect on filterability of sugar. Buchanan E. J.), J. Afric. Sugar J., 1958, **42**, № 1, 32—33, 35, 37, 39, 43, 45, 47 (англ.)

Установлены кол-во и размер зерен крахмала в сахаре-сырце и аффинированном сахаре; аффинированный сахар з-дов Наталя содержит 0,05% крахмала и его присутствие уменьшает скорость фильтрации сахарного р-ра на 15%. Г. Бенин

65746. **Из опыта эксплуатации вращающихся фильтров.** **Алерс** (Kampagneerfahrungen mit Drehfiltern. Ahlers Heinrich), Zuckererzeugung, 1958, **2**, № 1, 4—8 (нем.)

Приведены данные о работе на з-дах ГДР 3 типов современных вакуум-фильтров (ВФ): 1) Sangerhaussen, безъячейкового 20 $м^2$, 2) KLW, ячейкового 33 $м^2$, 3) Imperial, ячейкового 20 $м^2$ и со снятием осадка шнурами. Все 3 типа проявили себя в произ-ве с положительной стороны и в основном равноценны друг другу. Выявлены преимущества перлоновой ткани и условия ее применения. Производительность ВФ зависит от качества сока, кол-ва заданной извести и в пересчете на кол-во перерабатываемой свеклы в сутки составляет для ВФ Sangerhaussen и Imperial 45—60 $т/м^2$ фильтрующей поверхности, а для прочих ячейковых фильтров 25—35 $т/м^2$. Ячейковые ВФ отбирают промывную воду отдельно от сока, и ее можно использовать для гашения извести. Описан хорошо оправдавший себя способ пневматич. удаления грязи из з-да. Указаны современные методы обработки сока, обеспечивающие нормальную работу. Н. Гарденин

65747. **Опыт применения стилоновых и стеклянных тканей.** **Модзелевский** (Próby stosowania tkanin steelonowych i szklanych. Modzelewski Tadeusz), Gaz. cukrown., 1957, **59**, № 11, 300 (польск.)

Проведены предварительные опыты применения в сахарном произ-ве в качестве фильтрующего материала стеклянных и стилоновых тканей. Стеклянная ткань при фильтрации сока I сатурации через несколько дней пришла в полную негодность. В стилоновой ткани (марки PT8, *d* 450 $г/м^2$; PT-12, *d* 750 $г/м^2$), применявшейся в течение всего произ-ва для фракции конц. и разб. соков, а также сока I сатурации, механич. повреждений не обнаружено, отмечалось некоторое сжатие ткани. Целесообразно применять ткань на джутовой подкладке. Я. Штейнберг

65748. **Исправление к статье Попова В. Д.: «Диаграммы процесса теплообмена в выпарных установках сахарных заводов»,** Сахарная пром-сть, 1957, № 12, 79

К РЖХим, 1957, 78617.

65749. **Использование избытка сахара при бурении нефтяных скважин.** **Оуэн** (Surplus surcose in oil-well drilling. Owen Wm. L.), Sugar, 1958, **53**, № 2, 44, 45 (англ.), 61, 62 (исп.)

Выработка синтетич. этилового спирта резко уменьшила использование мелассы для винокурения. Рекомендуется получать из мелассы декстран, вполне годный для применения при бурении нефтяных скважин. Опытный з-д в Кубе работает по схеме, запатентованной автором, и выпускает 2 *т* декстрана в сутки. Г. Б.

65750. Конструкции гидроциклонов и дальнейшие опыты применения их в тростниковосахарном и свеклосахарном производствах. Чигал (Konstrukční a materiálové upravy hydrocyklonů a další zkoušky v třtinovém i řepném cukrovarnictví. Cíhal Karel), Listy cukrovarn., 1958, **74**, № 3, 65—68 (чешск.)

Сообщается о зарубежных и чехословацких работах и эксперим. производственных опытах по конструированию и применению стандартных гидроциклонов (Г) (в частности, о соотношении основных размеров, приспособлениях для устранения подсоса воздуха через нижнее спускное отверстие для сгущенной суспензии). Материалы, содержащие песок и острые кремнистые включения, сильно изнашивают цилиндрич. часть Г в зоне поступления суспензии с давл. 20—30 *м* вод. ст. Такой материал (каолин с кремнем) за 4 недели работы привел Г в негодность; Г из фарфора после 10 недель работы на таком же материале обнаружил лишь небольшой износ в месте поступления суспензии; после покрытия этой зоны Г мягким слоем натурального каучука за 9 недель работы износ защитного покрытия достиг лишь 1,8 *мм*. Исключительно хорошим материалом для изготовления защитных покрытий является плавленый или перекристаллизованный базальт, стойкость которого в 6 раз выше легированной стали. Материал, из которого изготовлен Г, влияет и на размеры разделяемых частиц: фарфоровый Г может отделить частицы в 25 μ гуммированные до 40—60 μ. Из коллоидальных суспензий частицы в 3 μ отделяются на Г из бакелита или полиамидов. Опыты по очистке соков от песка тростниковосахарного произ-ва с применением 4-ступенчатого Г Дорклона подтвердили возможность удаления загрязнений на 95%. В другом случае на 2-ступенчатой станции (с гуммированной защитой) за 24 часа было выделено 2,5 *т* загрязнений. На 2-ступенчатой установке Г очищали от песка известковое молоко (схема описана). Производительность 1-й ступени установки была 2,5 *м³/час* молока и потери сахара $< 0{,}005\%$ по весу свеклы. Со 2-й ступени Г уходило сгущенных загрязнений 0,1 *м³/час*. Очищ. известковое молоко содержало лишь следы песка. Очистка сока I сатурации свеклосахарного з-да не дала положительных результатов. Сок II сатурации на 90% очищался удовлетворительно, но получался мутным (0,004% CaO) и требовал окончательной очистки на фильтрах. Н. Баканов

65751. Измерение вязкости и структурной вязкости крахмала и его производных на вискозиметрических весах. Винклер (Viskositäts- und Strukturviskositätsmessungen von Stärke und Stärkederivaten an der Viskowaage. Winkler S.), Stärke, 1957, **9**, № 11, 213—220 (нем.; рез. англ.)

Рассмотрены теоретич. положения о вязкости и вывод ф-л для вычислений конкретных значений и для построения кривых изменения структурной вязкости (по зависимости конц-ии клейстера и времени истечения). Описаны вискозиметрич. весы, способ работы с ними и приведен пример практич. подсчета необходимых значений для построения кривых структурной вязкости. Эксперим. работы с вискозиметрич. весами показали, что для картофельного крахмала вязкость клейстера меняется в зависимости от содержания в крахмале Ca и Mg (зависящего главным образом от состава производственной воды), от конц-ии сока картофеля и времени его соприкосновения с зернами крахмала. Показано, что значение вязкости клейстера меняется от механич. воздействий на него в процессе приготовления. Описаны способы получения эксперим. образцов нативного и чистого клеточного крахмала и на кривых структурной вязкости их клейстеров показаны отличительные свойства этих видов крахмалов от обычного торгового крахмала и его производных. Н. Баканов

65752. Количественное полярографическое определение меди и железа в крахмальных патоках. Ардельт, Опель (Die quantitative polarographische Bestimmung von Kupfer und Eisen in Stärkesirup. Ardelt H. W., Opel P. H.), Z. Lebensmittel-Untersuch. und -Forsch., 1958, **107**, № 3, 232—236 (нем.)

Описана методика быстрого простого способа колич. совместного определения Cu и Fe в крахмальных патоках полярографич. методом. Отличительной особенностью метода от ранее описанных является подготовка к анализу навески 10—15 *г* патоки с помощью H_2O_2 и H_2SO_4. Метод дает ошибку в размере ±4% сравнительно со стандартным способом, принятым для сухой патоки, и очень близкие результаты с колориметрич. методом. В 4 образцах патоки определено Cu 1,5—2,2 *мг/кг* и Fe 16,9—26,5 *мг/кг*, а колориметрич. определение дало соответственно Cu 1,3—2,4 *мг/кг* и Fe 16,8—25,1 *мг/кг*. В сухой патоке установлено содержание Cu 27,9 *мг/кг* и Fe 45,8 *мг/кг*. Н. Баканов

65753. Новый способ непрерывного гидролиза крахмала в глюкозную патоку. Кингма (Ein neues Verfahren für die kontinuierliche Hydrolyse von Stärke zu Glukosesirup. Kingma W. G.), Stärke, 1957 (1958), **9**, № 10, 189—193 (нем.; рез. англ.)

Подкисленную (HCl) крахмальную суспензию обычным насосом под давл. 6 *ати* накачивают в смесительную камеру, где она приходит в соприкосновение с нагретым до 126° гидролизатом, отчего каждая частица крахмала быстро клейстеризуется без соприкосновения с нагретой поверхностью. В трубчатом реакторе происходит первая стадия гидролиза, откуда гидролизат насосом передается в два последовательно установленных поверхностных теплообменника, после которых окончательный гидролиз завершается во 2-м трубчатом аппарате. Затем гидролизат, пройдя через редукционный вентиль, непрерывно нейтрализуется содовым р-ром и выдувается в вакуум-испаритель, где происходит интенсивное самоиспарение. При плотности крахмальной суспензии в 22° Bé сироп получают в 47° Бр при одновременном его охлаждении в испарителе до 86°. Окраска сиропа относительно небольшая; обесцвечивание его производится активированным углем в 2 приема, причем он уваривается во втором вакуум-аппарате при 65° до содержания 85% сухих в-в. Установка отличается простотой оборудования и обслуживания. На 1 *т* патоки расходуется 1040 *кг* пара вместо 1610 *кг* при работе с периодически загружаемым конвертером. Даны технологич. схемы произ-ва патоки по старому и новому способам. Н. Баканов

65754. Свойства пектина подсолнечника в зависимости от способов его выделения. Гапоненков Т. К., Проценко З. И., Ж. прикл. химии, 1958, **31**, № 2, 319—321

Изучен пектин (П), полученный двумя способами. Дробленые корзинки подсолнечника экстрагировали кипящей водой; экстракт фильтровали, упаривали, П осаждали спиртом, промывали спиртом и эфиром и высушивали до постоянного веса. По второму способу (схема ВКНИИ) П экстрагировали 0,4%-ной HCl, экстракт фильтровали, П осаждали водн. р-ром $AlCl_3$ (1 : 4) и добавлением NH_4 до pH 3,4—3,8; осадок П промывали р-рами спирта, HCl, аммиака и высушивали. П, полученный по 1-му способу, обладает лучшей желирующей способностью и содержит в своем составе значительно больше галактуроновой к-ты, меньше метоксильных групп и золы. Наилучшее желеобразование П подсолнечника происходит при участии винной или лимонной к-ты. М. Гарденин

65755. Приготовление и применение патоки из фиников. Спон (Zubereitung und Verwendung von Dattel-

sirup. Spoon W.), Zucker- und Süsswaren-Wirtsch., 1958, 11, № 6, 278—279 (нем.)

Финики (плоды пальмы *Proenix dactylifera* L.) содержат до 26% и сухие до 14% влаги. Патоку получают путем 3-кратной экстракции кипящей водой предварительно размоченных в течение ночи сухих плодов. Экстракт сгущают в вакууме и в зависимости от конечной плотности получают или густой сироп (патоку), или густую сахаристую массу. Готовый продукт, уд. в. 1,35—1,41, содержит от 75,2 до 76% сухих в-в, в составе которых основная часть приходится на инвертный сахар (68,4—73,5%). Продукт имеет pH 4,6—8,2. Патока из фиников может быть применена в хлебопечении, в частности для замены меда.

Н. Баканов

65756 П. **Кислотный гидролиз декстрана в присутствии активированного древесного угля. Форд, Новак** (Acid hydrolysis of dextran in presence of activated charcoal. Ford Marion D., Novak Leo J.) [The Commonwealth Engineering Co. of Ohio]. Пат. США 2787562, 2.04.57

Для получения гидролизированного водн. р-ра декстрана, фактически свободного от окрашивающих в-в и фракций декстрана с мол. в. < 10 000, пригодного для клинич. применения, нативный высокомолекулярный декстран, получаемый обычным ферментативным способом из сахарозы, растворяют в воде и к этому р-ру добавляют ~ 20 об.% изопропилового алкоголя. Смесь подкисляют до pH ~1,04 и к ней добавляют ~ 5—10% по весу тонко раздробленного активированного древесного угля, свободного от неорганич. примесей, после чего нагревают до ~ 85° и выдерживают при атмосферном давлении и при этой т-ре 40—50 мин. Затем смесь при этой же т-ре нейтрализуют и отфильтровывают р-р для удаления древесного угля, поглотившего как окрашивающие загрязнения, так и фракции декстрана с мол. в. < 10 000. Пример. Полученный обычным ферментативным путем из сахарозы, очищ. и нейтр. (pH 6,8—7,0) р-р высокомолекулярного декстрана смешивают с 20% (по объему) изопропилового алкоголя и с помощью HCl доводят pH смеси до 1,04, после чего добавляют 5% по весу смеси активированного древесного угля. Смесь нагревают до 85° и добавлением HCl поддерживают pH смеси на уровне 1,04 при этой т-ре в течение 40—50 мин. Одновременно с процессом гидролиза декстрана идет его обесцвечивание и в то же время образующиеся низкомолекулярные фракции его поглощаются углем. После окончания гидролиза горячую смесь нейтрализуют NaOH до pH 6,8—7,0 и при 85° р-р отфильтровывают от угля. Растворенный гидролизат декстрана нужной фракции может быть затем выделен и очищен путем повторного осаждения, напр., изопропиловым алкоголем. Дана технологич. схема процесса получения нативного декстрана и его кислотного гидролизата.

Н. Баканов

65757 П. **Получение эритрита и этиленгликоля гидрогенизацией диальдегидкрахмала. Слон, Хофрейтер, Мелтреттер, Вульф** (Hydrogenolysis of dialdehyde strach to erythritol and ethylene glycol. Sloan John W., Hofreiter Bernard T., Mehltretter Charles L., Wolff Ivan A.), [United States of America as repressented by the Secretary of Agriculture]. Пат. США 2783283, 26.02.57

Смесь эритрита и этиленгликоля получают из диальдегидкрахмала обработкой щел.-водн. суспензии (1—100 ч. на 100 ч. воды) водородом в присутствии Ni-катализатора Ранея при 150—230° и сверхатмосферном давлении. Гидрогенизацию следует проводить при pH 3—6 в течение 1—12 час. Щелочь [NaOH или $Ca(OH)_2$] берут 0,25—1,0% по весу диальдегидкрахмала. Обработку исходного продукта щелочью перед гидрогенизацией ведут ≤ **15 мин.**, после чего смесь нейтрализуют H_2SO_4 до pH 7, а затем подкисляют до pH ~ 3,0. После охлаждения прореагировавшей смеси катализатор отделяют фильтрованием. Пример. 20 *г* сухого, порошкообразного кукурузного диальдегидкрахмала энергично смешивают с 25 *мл* насыщ. р-ра $Ca(OH)_2$. Через 3—4 мин. затвердевшую смесь нагревают на водяной бане до 50—60°, отчего масса становится стекловидной и разжижается. Прибавляют по каплям H_2SO_4 до pH 7,0, и р-р охлаждают до ~ 20°. Затем подкисляют H_2SO_4 до pH 3,2 и переносят в автоклав. 10 ч. влажного Ni-катализатора Ранея и 5 *г* сырой синтетич. смолы Dowex-50 вносят в автоклав, после чего в него подают H при давл. 113 *атм*, и смесь нагревают до 200° и выдерживают при этой т-ре 2 часа. После снятия давления и охлаждения катализатор и смолу отделяют фильтрацией, осадок промывают кипятком, а фильтрат и промои соединяют вместе. Выход эритрита составляет 61% от теоретического.

Н. Баканов

См. также: Р-ритель для разделения глюкозы и сорбита методом хроматографии на бумаге 24234Бх. Новый метод определения альдосахаров 24245Бх. Йодометрич. определение аскорбиновой к-ты и глюкозы в водн. р-рах 24254Бх. Капельный метод определения общего содержания свободн. аминокислот и сахаров в р-рах 24308Бх

БРОДИЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *А. М. Емельянов, Г. А. Новоселова*

65758. **Усовершенствование технологии бродильного производства. Упрощение производственного процесса с помощью оборудования, изготовленного на месте. Хаяно**, Кодзё канари, Factory Manag, 1957, **3**, № 3, 52—55, 56 (японск.)

65759. **Определение удельного расхода тепла при сушке методом сублимации. Каменко В. А.**, Сб. научн. работ. Белорусск. политехн. ин-та, 1957, вып. 62, 97—100

Установлено, что при сушке хлебопекарных дрожжей расход тепла на 1 *кг* влаги, испаренной сублимацией, составляет 590 *ккал/кг*, на конденсацию водяных паров и превращение конденсата в лед хладагентом расходуется 675 *ккал/кг*, на плавление льда для его удаления требуется 80 *ккал/кг* влаги. Отсюда общий расход тепла на сушку дрожжей путем сублимации 1345 *ккал/кг*.

А. Ровинский

65760. **Определение содержания эргостерина в дрожжах польского производства. Маляновская** (Określenie zawartości ergosterolu w drożdżach produkowanych w kraju. Malanowska Janina), Prace inst. i lab. badawcz. przem. roln. i spożywcz., 1956, **6**, № 3, 22—39 (польск.; рез. русск., англ.)

Установлено, что хлебопекарные товарные дрожжи содержат наибольшее кол-во эргостерина (I); между содержанием **I**, N_2 и P в дрожжах нет соответствия; кол-во **I** в дрожжах зависит от условий их произ-ва. Библ. 32 назв.

А. Вавилова

65761. **Измельчение зерна в спиртовом производстве. Рабинович Б. Д.**, Спирт. пром-сть, 1958, № 2, 19—22

В условиях спиртового з-да при переработке некондиционного зерна различных культур для измельчения его более пригодна молотковая дробилка РДБ-3000, чем вальцовый стан марки ЗМ. Производительность дробилки с применением гладкого сита обеспечивает выпуск 1000—1200 *дкл* спирта в сутки из тонкокожурного зерна. Для толстокожурного зерна следует применять че-

шуйчатое сито (10 × 2 *мм*). Молотковая дробилка — более универсальная машина, измельчающая различные культуры, включая кукурузу, просо, ячмень, овес.

Г. Н.

65762. **Модификация ректификационного аппарата для попеременного осуществления ректификации или обезвоживания спирта. Сёйтен-Огор, Адриансен, Топсё** (Modification d'un appareil de rectification permettant son emploi alternativement pour la rectification et la déshydratation de l'alcool. Zeuthen-Aagaard G., Adriansen J., Topsoe Haldor), Inds aliment. et agric., 1958, **75**, № 1, 13—15 (франц.)

Описано осуществленное в Дании переоборудование ректификационной колонны (К), обеспечивающее возможность производить ректификат или безводн. спирт на одной установке. При выработке ректификата действуют следующие К: гидроселекционная, концентрационная, пастеризационная и низкосортовая. При выработке безводн. спирта азеотропным методом гидроселекционная К становится обезвоживающей, пастеризационная — К для извлечения р-рителя, низкосортовая — К для укрепления слабых спиртов, а концентрационная выключается на это время из системы. На обезвоживание расходуется 17 *кг* пара на 1 *дкл* безводн. спирта, вырабатываемого из 95%-ного спирта.

Г. Ошмян

65763. **Изучение процесса непрерывного разваривания и осахаривания в спиртовом производстве. 1. Кобаяси, Симидзу, Фукимбара** (Kobayashi Jiro, Simizu Mituya, Fukinbara Takashi). **Поглощение воды различными видами сырья. 2. Измерение вязкости в спиртовом производстве. Кобаяси, Кобаяси, Фукимбара** (Kobayashi Jiro, Kobayashi Chihiro, Fukinbara Takashi). **3. Определение условий разваривания. Кобаяси, Эгути, Имаи, Симидзу, Кобаяси, Фухимбара** (Kobayachi Jiro, Simizu Mituya, Kukinbara Takashi, Kobayachi Chihiro, Equchi Toru, Imai Shiro, Shimizu Mituya), Хакко кёкайси, J. Ferment. Assoc., 1957, **15**, № 10, 445—451; № 11, 502—508; № 12, 515—525 (японск.)

65764. **Применение антибиотиков для борьбы с инфекцией в зерновых заторах. Ольбрих** (Antibiotika zur Infektionsbekämfung in Getreidemaischen. Olbrich Hubert), Branntweinwirtschaft, 1958, **80**, № 4, 73—77 (нем.)

Обзор исследований, проведенных в США в области применения антибиотиков (стрептомицин, ауреомицин, хлоромицин, террамицин, тиротрицин и пенициллин) в качестве антисептиков для зерновых заторов и их влияния на процессы осахаривания и брожения, а также на выход спирта и его качество. Добавление пенициллина в кол-ве 1 ед. на 1 *мл* затора замедляет кислото- и акролеинообразование, способствует сохранению α-амилазы к концу брожения и несколько повышает выход спирта. Библ. 5 назв.

Г. Ошмян

65765. **Тепловой баланс дистилляционных колонн спиртового производства. Мики** (Miki Makoto), Хакко кёкайси, J. Ferment. Assoc., 1957, **15**, № 9, 380—387 (японск.)

65766. **Колориметрическое определение сивушного масла. Часть 1. Определение высших спиртов в сивушном масле при помощи анисового альдегида и серной кислоты. Томоэда, Онодзаки** (Tomoyeda Mikio, Onozaki Hiromichi), Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1957, **31**, № 9, 672—675 (японск.)

65767. **Дезинфекция и ее осуществление. Махер** (Die Desinfektion und ihre Durchführung. Macher Lorand), Alkohol-Ind., 1958, **71**, № 4, 98—100 (нем.)

Изложены основы применения в спирт. произ-ве различных дезинфицирующих и антисептирующих средств, способов стерилизации и пастеризации, а также комбинированного хим. и термич. воздействий. Рассмотрено влияние перечисленных мероприятий на жизнедеятельность дрожжей и бактерий.

Г. Ошмян

65768. **О качестве можжевеловых водок. Применение определения терпенов для классификации отдельных видов можжевеловой водки. Плётнер** (Qualitätsfragen bei Wacholderbranntweinen. Die Bromtitration der Terpene als Hilfsmittel zur Klassifizierung einzelner Wacholderbranntweine. Plöttner Dietmar), Dtsch. Lebensmitt.— Rundschau, 1958, **54**, № 2, 32—35 (нем.)

Для распознавания можжевеловых водок, приготовленных с применением сброженных или несброженных можжевеловых ягод, предложено пользоваться показателем содержания ненасыщ. терпенов, кол-во которых в водке возрастает с кол-вом несброженных можжевеловых ягод, использованных для ее произ-ва. Разработан следующий метод определения: на биректификаторе медленно отгоняют 220 из 550 *мл* анализируемой водки; к 100 *мл* отгона, охлажденного до 1—2°, добавляют из микробюретки р-р, содержащий 0,4 *мл* Br в 100 *мл* CS_2, до появления слабожелтой окраски, и по разнице между кол-вами *мл* р-ра Br, израсходованных на титрование при анализах чистого спирта и исследуемой водки, определяют содержание ненасыщ. терпенов в последней.

Г. Ошмян

65769. **Опыты по улучшению запаха и вкуса искусственного сакэ. IV. Производство искусственного сакэ с использованием обезжиренной соевой муки и така-диастаза. Судзуи, Сакамото, Тадзима, Кодзима** (Shuzui Kisetsu, Sakamoto Masayoshi, Tajima Osamu, Kojima Yōji), Кагаку кэнкюдзё хококу, Repts. Scient. Res. Inst., 1957, **33**, № 6, 353—358 (японск.)

Часть III см. РЖХим, 1958, 30448.

65770. **Исследования осадка, выпадающего в сакэ. II. О полисахаридной фракции «Shiroboke». III. Осаждение мути различными ионами. Хори, Иноуэ** (Hori Ichiro, Inoue Nobuaki), Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1957, **35**, № 11, 419—422, 39; 422—427, 39 (японск.; рез. англ.)

II. Установлено, что полисахаридная фракция «Shiroboke» (I) состоит из галактозы и маннозы. При кислотном гидролизе I наблюдается быстрое нарастание содержания редуцирующих в-в (до 50% общего кол-ва редуцирующих в-в за первые 30 мин.), после чего скорость гидролиза замедляется. Галактоза появляется раньше маннозы.

III. Ионы Zn, Mn, Mg и Fe ускоряют образование мути в спирт. р-рах I, тогда как наличие к-т замедляет ее образование. Действие солей значительно менее заметно при добавлении их непосредственно в сакэ или ее смеси с I и не изменяется при удалении ионов из среды. Часть I см. РЖХим, 1958, 37763.

Г. Ошмян

65771. **Применение новой технологии приготовления посевного материала. Шилова А. В., Полоцкая Б. Г., Щербакова Е. Я., Тогина Е. И.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та кондитерск. пром-сти, 1958, вып. 12, 40—43

Описаны технология приготовления посевного материала *Aspergillus niger* (при произ-ве лимонной к-ты) в виде сухих спор и схема практич. применения сухих спор, разработанная и внедренная в произ-во Ленинградским з-дом лимонной к-ты.

Г. Н.

65772. **Эффективное использование сахара фильтрата при односменном методе брожения на высоких слоях. Гимельфарб А. И., Новикова Л. А., Николаева М. А., Волкова Р. Я., Домбровская Е. А.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та кондитерск. пром-сти, 1958, вып. 12, 98—104

Показана возможность эффективного использования (при односменном методе произ-ва лимонной к-ты брожением) не только первичных, но и вторичных фильтратов. Для сохранения стерильности фильтрата после выпарки наиболее пригоден формалин. Наиболее выгодно грибную пленку выращивать на сахаре, а брожение вести на фильтрате. Г. Н.

65773. **Воздушный режим в бродильных камерах. Карклиньш Р. Я., Пробокс А. К., Паэгле А. К.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та кондитерск. пром-сти, 1958, вып. 12, 76—78

Разработан воздушный режим в бродильных камерах при произ-ве лимонной к-ты из мелассы поверхностным способом (при бессменном методе). Приведена схема установки для очистки и подогрева воздуха и схема подачи воздуха в бродильных камерах. Г. Н.

65774. **Подготовка мелассы к лимоннокислому брожению. Журавлева Е. И.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та кондитерск. пром-сти, 1958, вып. 12, 20—32

Установлено, что обработка мелассных бродильных р-ров желтой кровяной солью (I) перед сбраживанием их *Aspergillus niger* направляет окисление сахара в сторону образования лимонной к-ты, но задерживает рост гриба. Оптимальной дозировке I соответствует близкое к минимальному содержанию в бродильном р-ре общего Fe, минимальное или близкое к нему содержание свободного иона Fe (0,2—0,5 *мг*%), содержание избытка I в кол-ве (по FeO_3), большем чем кол-во свободного Fe, минимальное содержание золы и Fe в грибе. На осаждение Fe из мелассных р-ров расходуется только часть I, остальное кол-во расходуется на осаждение других в-в. При обработке р-ров I в осадок переходит некоторое кол-во азотистых в-в. Осаждается 5—6% бетаина мелассы. Наиболее активный к кислотообразованию мицелий формируется на р-рах с pH≥7. Снижение pH угнетает кислотообразование и рост гриба, при pH < 5 гриб почти не развивается. При pH 7—7,3 повышается содержание лимонной к-ты в общем составе к-т и превышение дозировки I менее опасно, чем при низком pH. Добавление P до содержания 20 *мг*% P_2O_5 при pH 7—7.5 и оптимальных дозировках I увеличивает выход лимонной к-ты, добавление P при pH ≤ 6,5 снижает выход к-ты. Добавление P при неоптимальных дозировках I не влияет на выход к-ты. Резюме автора

65775. **Консервирование мелассы формалином. Протодьяконов О. П., Козловец В. П.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та кондитерск. пром-сти, 1958, вып. 12, 62—67

При внесении в мелассу (М) формальдегида (I) в кол-ве ≥0,3—0,4% жизнедеятельность микроорганизмов подавляется. Через 3—4 месяца бактерии погибают, и М становится стерильной. Дозировка I уточняется в зависимости от содержания в М аминокислот и присутствия бактерий, стойких к I. Резюме авторов

65776. **Производство лимонной кислоты сбраживанием глюкозы. Ким Лян Ха, Ким Дюн Мо,** Хвахак ка хвахак коноп, Ж. химии и хим. пром-сти, 1957, № 2, 72—82 (кор.)

65777. **Уксуснокислое брожение. Производство уксуса. Медейруш-Пуллин** (Fermentação acética: vinagre. Medeiros Pullin Humberto), Rev. quím. industr., 1957, 26, № 304, 18—23 (порт.)

Рассмотрена теория уксуснокислого брожения, освещены пути ускорения процесса произ-ва и повышения качества уксуса. Г. Н.

65778. **Производство солодового уксуса. Уайт** (Problems and perspectives in malt vinegar brewing. White John), Food Manufact., 1958, **33,** № 3, 95—99 (англ.)

Описано произ-во солодового уксуса в Англии. Обсуждены роль и назначение отдельных материалов и условия проведения отдельных операций, а также научные и технич. проблемы, стоящие перед произвом. С. Светов

65779. **Исследование производства глюконовой кислоты путем брожения. Уэда, Хаяси, Асаи** (Ueda Kiyomoto, Hayashi Isao, Asai Toshinobu), Хакко кёкайси, J. Ferment. Assoc., 1957, **15,** № 10, 437—444 (японск.)

65780. **Расчеты крепости начального сусла. Шилд, Шнейдер** (Original gravity calculations. Schild E., Schneider G.), Brewers' Digest, 1958, **33,** № 2, 56—57 (англ.)

См. РЖХим, 1958, 48407.

65781. **Новый вредитель пива. Силвиньи** (Ein neuer Bierschädling. Szilvinyi Armin), Mitt. Versuchsstat, Gerungsgew., 1957, **11,** № 11—12, 113—117 (нем.)

Изолирован новый стрептококк, вызывающий помутнение и окисление сусла и пива и затруднения при фильтрации. Этот организм значительно отличается от известных до настоящего времени вредителей пивоварения. Клетки имеют форму кокков или коротких палочек, окруженных тонкой капсюлей. Размер клеток 0,8—1,0 μ × 0,5—0,8 μ. Опыты по сбраживанию в колбах Эйнгорна с прибавлением 0,04% хлорфенолрота в качестве индикатора показали, что этот стрептококк является наиболее активным из молочнокислых бактерий. Благодаря его сильной кислотообразующей активности pH пива снижается в короткое время на 2—3 ед.; он может размножаться и образовывать к-ту в пиве и сусле в широком интервале pH от 3 до 7. Для установления типа брожения после выращивания в течение 120 час. определяли титрометрически состав к-т. Найдено, что соотношение летучих к-т к нелетучим составляет 1 : 9,4, и стрептококк, следовательно, является гомоферментативным организмом. Наличие капсюлы не повышает резистентность организма к высоким т-рам. Стрептококк не растет на синтетич. и растительных средах и, по-видимому является представителем рода *Leuconastoc*. Его назвали *Streptockoccus* n. sp. А. Жвирблянская

65782. **Металлы в пивной мути. Хадсон** (Metals in beer haze. Hudson J. R.), J. Inst. Brew., 1958, **64,** № 2, 157—161 (англ.)

Содержание Ca в образцах мути, полученной из пива при хранении при 0°, значительно повышало содержание других металлов; в мути, образовавшейся при хранении при 70°, больше всего найдено Cu и Fe. Сделано заключение, что тяжелые металлы находятся в соединении с в-вами, образующими муть. Ca попадает в муть в результате уменьшения растворимости его соединений при охлаждении и адсорбции их частицами мути. Резюме автора

65783. **Использование тепла отходящих газов котельных для получения холода в пивоваренной промышленности. Бойченко Н. Г.,** Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 17, 145—149

Показана целесообразность применения в пивоваренной пром-сти абсорбционных холодильных машин, работающих на тепле отходящих газов. А. Емельянов

65784. **Молдавии нужны заводы первичного виноделия упрощенного типа. Буйко М. А.** (Молдова аре невое де завоаде симпле де винэрит примар. Буйко М. А.), Грэдинэритул, виеритул ши винэритул Молдовей, 1957, № 6, 45—46 (молд.); Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии, 1957, № 6, 45—47 (русск.)

Описана схема з-да первичного виноделия упрощенного типа (винпункта) производительностью 50—100 *т* винограда в сутки, 1000—2000 *т* за сезон. Дробильно-прессовое отделение з-да оборудовано двумя эграпомпами, двумя ротационными стекателями, тремя корзи-

точными прессами с механич. головкой и тремя прессами непрерывного действия. Г. Н.

65785. Анализ лучших вин Югославии, представленных на Новосадской ярмарке 1957 г. Шупица, Даничич (Analize najboljih jugoslovenskih vina izložеnih na Novosadskom sajmu 1957 godine. Šupica Milan, Daničić Mihailo), Poljopr. Vojvod., 1958, 6, № 1, 37—44 (сербо-хорв.)

Исследованные образцы вин содержали (в *г/л*): экстракта без сахара 18,5—41,1, общих к-т 3,7—8,7, летучих к-т 0,3—0,98, винной к-ты 0,4—3,2, дубильных в-в 0,7—4,2, зольных в-в 1,47—2,87, свободной SO_2 3,84—52,48 *мг/л*, общей SO_2 12,8—276,48 *мг/л*, спирта 10,72—14,95%, pH 3,01—3,96. Г. Н.

65786. Сусло алжирских сортов винограда урожая 1957 г. Бремон, Marмю (Les moûts de raisins d'Algérie de la récolte 1957. Bremond E., Marmu J.), Rev. agric. Afrique Nord, 1957, 55, № 2004, 980—983 (франц.)

Приведены данные, характеризующие содержание спирта и к-т в 441 образцах молодого вина урожая 1957 г. В среднем исследованные образцы содержали бо́льшее кол-во спирта, чем вина урожая 1956 г.

Т. Сабурова

65787. Экспериментальное исследование производства красных вин. IV. Опыты 1954 г. Риберо-Гайон, Сюдро (Étude expérimentale de la vinification en rouge (IV.— Expérimentation 1954). Ribereau-Gayon J., Sudraud P.), Chimie et industrie, 1958, 79, № 3, 302—312 (франц.; рез. англ., нем., исп.)

Сообщение III см. РЖХим, 1957, 36276.

65788. Виноделие Алжира. II. Виноделие по-белому и по-розовому. Бремон (Vinifications en Algérie. II. Vinification en blanc et en rosé. Bremond E.), Rev. Agric. Afrique Nord, 1957, 55, № 1992, 773—774 (франц.)

Описано оборудование для отделения сока-самотека и прессования мезги. Пресс непрерывного действия дает максим. выход сусла, но очень мутного. Для его очистки испытывалась центрифуга — осветитель, производительностью 200—250 *дкл/час*, которая отделяла ~ 80% всех частиц мути и давала хорошие результаты. Выходящая гуща составляла 4—6% от осветляемого сусла. Во избежание появления посторонних запахов (H_2S, меркаптан) в вине необходимо первую переливку производить через 8—10 дней после полного окончания брожения, а вторую через 1,5—2 месяца после первой. Часть I см. РЖХим, 1958, 30480. Г. Валуйко

65789. Хроматографическое изучение сорбиновой кислоты в качестве консерванта для вин. Сударио (La ricerca cromatografica dell'acido sorbico impiegato come concervativo nelle bevande. Sudario Emidio), Riv. viticolt. e enol., 1957, 10, № 9, 341—348 (итал.); Chimica e industria, 1957, 39, № 10, 811—814 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Изучено тормозящее действие сорбиновой к-ты (I) на спирт. брожение сусел и вин. Для сладких вин и для сусел и вин, особенно богатых N, требуется 20 *г/гл* I, а для вин с высоким содержанием спирта, низким содержанием N (< 70 *мг/л*) и незначительным кол-вом дрожжевых клеток достаточно 5—7 *г/гл* I. Для определения I к 100 *мл* вина добавляют 1 *мл* конц. H_3PO_4, отгоняют с водяным паром 100 *мл* дистиллята, в делительной воронке обрабатывают его трижды по 30 *мл* эфира, соединяют экстракты, промывают 10 *мл* воды, осторожно отгоняют эфир и определяют т-ру плавления полученных кристаллов I. Для хроматографич. идентификации кристаллы растворяют в нескольких каплях р-ра NH_4OH и наносят на бумагу капли по $\leqslant$ 10 *мм*^{3}. В качестве подвижного р-рителя применяют *н*-бутанол, насыщенный 1,5 н. NH_4OH, а в качестве проявителя — спирт. 0,5%-ный р-р бромкрезолового пурпурного. I образует темно-серые пятна на желтом фоне (R_f 0,53). Г. Новоселова

65790. Производство столовых и сладких вин из винограда гибридов прямых производителей. Теодореску, Басамак, Попа (Prelucrarea strugurilor de hibrizi producători derecţi în scopul obţinerii de vinuri curente de masă şi dulci. Teodorescu St., Basamac C., Popa Ecaterina), Grădina, via şi livada, 1957, 6, № 9, 28—30 (рум.)

Лучшие столовые вина из сортов винограда Отелло, Ананас и Ноах получены при обработке 20 *г/100 л* SO_2, 100 *г* древесного угля и 200 *г* бентонита, сладких вин при обработке 15 *г/100 л* SO_2, нагреванием до 45° (15 мин.) и, после охлаждения и добавки дрожжей (когда вино содержит 2—4 об.% спирта), введением спирта до 15 об.% и сахара до 100 *г/л*. А. Марин

65791. Действие термической обработки без доступа воздуха на качество природно-сладких вин. Дейбнер, Бенар (Effets de traitements thermiques, à l'abri de l'air, sur les qualités des vins doux naturels. Deibner L., Bénard P.), Ann. Inst. nat. rech. agron., 1957, E6, № 4, 421—427 (франц.)

Испытаны различные сочетания обработки теплом и холодом для улучшения качества и ускорения созревания полусладких вин. Т-ра $\leqslant$ 8° облегчает осветление молодых вин; 35—40° значительно улучшает вкус и букет, при наличии достаточно высокой кислотности; обработка при 85—90° вредна для качества вина. Хранение при низких т-рах задерживает созревание вина. Выдерживание вина 36 дней при 35—40° без доступа воздуха ускоряет созревание на 1—2 года. Чередующиеся обработки теплом и холодом не дают такого ускорения. Но обработкой только теплом, или только холодом трудно получить стабильные вина. Обработка теплом, предшествующая обработке холодом, стабилизирует коллоиды. Г. Валуйко

65792. Исследования по применению ионообменников в бродильной промышленности. II. Удаление уксусной кислоты из кислых вин. Кагами (Kagami Motoo), Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1955, 33, № 2, 71—73 (японск.; рез. англ.)

Применение ионитов для удаления к-ты не сопровождается развитием постороннего привкуса, как это происходит при нейтр-ции вина известью с образованием горького ацетата Ca. Обработка ионитом Дайайон-А, адсорбирующим 0,11 *г* уксусной к-ты на 1 *г* его сухого веса, улучшает вкусовые качества вина. Ионит удаляет из вина также винную к-ту, поэтому ее добавляют к обработанному вину. Г. Н.

65793. Стабилизация вина по отношению к битартрату калия. Усселью-Томсасет (La stabilizzazione dei vini nei riguardi del bitartrato potassico. Usseglio-Tomasaset L.), Enotecnico, 1957, 8, № 11, 4—5 (итал.)

Изучена растворимость при —4° винного камня в зависимости от содержания спирта в р-ре (10, 14 и 18%) и наличия винной к-ты и сахарозы. Растворимость винного камня уменьшается с увеличением спиртуозности, содержания винной к-ты и сахаристости.

И. Скурихин

65794. Вино Шампани. IV—VII. Франсо, Жоффруа (Le vin de Champagne. IV—VII. François Paul, Geoffroy Pierre), Agriculture (France), 1957, 20, № 196, 361—364 (франц.)

Рассмотрены вопросы, связанные с обработкой сусла (SO_2) перед сбраживанием, стабилизацией и осветлением виноматериалов и их шампанизацией. Часть III см. РЖХим, 1958, 41289. Г. Н.

65795. Применимость упрощенного способа вычисления удельного веса при 20°/20° и 20°/4° при определении пикнометрическим методом плотности, экстракта и содержания спирта в виноградном сусле и вине.

Бёрингер (Gültigkeitsbereich der vereinfachten Berechnungsmethode für die Gewichtsverhältnisse 20°/20° bzw. 20°/4° zur Bestimmung von Mostgewicht, Alkohol- und Extraktgehalt bei Traubenmost und Wein nach der Pyknometermethode. Böhringer P.), Z. Lebensmittel-Untersuch. und-Forsch., 1957, **106**, № 6, 455—460 (нем.)

Показано, что в условиях колебаний объема пикнометра в пределах от 49,9 до 50,1 *мл* (при 20°/20°) и от 49,85 до 49,99 *мл* (при 20°/4°) вполне применимы следующие ф-лы для упрощенного вычисления плотности, экстракта и содержания спирта в виноградном сусле и вине: Q 20°/20° = $[C - (b - 50)] \cdot 0{,}02$ и Q 20°/4° = $[C - (b - 49{,}9115)] \cdot 0{,}02$, где Q — уд. вес сусла или вина, C — вес пикнометра с суслом или вином, b — вес пикнометра с водой. Вычислены погрешности определений при различных отклонениях объема пикнометра от 50 *мл* при 20°/20° и 49,9115 *мл* при 20°/4°. Приведены методы пересчета показателей уд. веса., полученных при взвешивании на воздухе, на показатели взвешивания под вакуумом. Г. Ошмян

65796. **Применение активированного угля для удаления несахаров при определении содержания сахаров в винах методом Фелинга — Сокслета. Бартоли** (La defecazione con carbone nella determinazione degli zuccheri nei vini col metodo del Fehling — Soxhlet. Bartoli Aldo), Riv. viticolt. e enol., 1956, **9**, № 12, 397—401 (итал.)

Установлено, что применение активированного угля (1 *г*/100 *мл*) для удаления мешающих несахаров обеспечивает бо́льшую быстроту и точность определения сахаров в винах, чем применение ацетата Pb. Г. Н.

65797. **Новая техника микроопределения металлов в винах с предварительным выделением их ионитами. Определение железа. Гальвес, Гарридо** (Nueva técnica de microvaloración, de metales en vinos por adsorción previa con resinas. Determinación de hierro. Gálvez Enrique, Garrido José M. a), Rev. cienc. apl., 1957, **11**, № 6, 514—520 (исп.)

Разработан метод определения Fe^{2+}, Fe^{3+} и общего Fe путем обработки вина катионитом, вымывания Fe при помощи HCl и последующего фотоколориметрирования. Приведены результаты анализа белых, красных и сладких вин. Г. Н.

65798. **Исправление к статье: Риберо-Гайон «Дифференцирование красящих веществ красных вин»** (Erratum. Ribéraeu-Gayon Pascal), Ann. falsific. et fraules, 1956, **49**, № 576, 498 (франц.) К РЖХим, 1957, 78677.

65799. **Непрерывная перегонка вин и сброженных плодовых сусел. Суковатый** (Konstinuální destilace vín a zkvašených ovocných zápar. Sukovatý Jaroslav), Kvasný průmysl, 1958, **4**, № 1, 11—13 (чешск.)

Приведена схема непрерывно действующей дистилляционной установки. Исследован режим ее работы. Г. Н.

65800. **Пути снижения потерь спирта в коньячном производстве. Малтабар В. М., Коновалова А. В.** (Кэиле пентру микшораря пердерилор спиртулуй ын продукция де коньяк. Малтабар В. М., Коновалова А. В.), Грэдинэритул, виеритул ши винэритул Молдовей, 1958, № 1, 45—47 (молд.); Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии, 1958, № 1, 43—45 (русск.)

Основными каналами потерь спирта в процессе перегонки являются: недостаточная герметичность аппарата, вынос спирта выделяющимися из воздушника газами и недостаточная т-ра охлаждения дистиллята в холодильнике. Герметизацией всех узлов и коммуникаций аппарата, используя спиртоловушки, вовремя прекращая сгонку и поддерживая т-ру дистиллята в холодильнике на низком уровне, можно значительно сократить потери. Из резюме автора

65801. **Сравнительное изучение методов определения метанола в ракиях. Ранков, Попов, Иовчев** (Сравнителни изследования върху някои методи за определяне на метиловия алкохол в ракиите. Ранков Г., Попов Ас., Иовчев А.), Изв. хим. ин-т, Бълг. АН, 1957, **5**, 217—235 (болг.; рез. русск., нем.)

Установлено, что метод Шривера с применением фенилгидразина достаточно чувствителен, но сложен и не дает воспроизводимых результатов. Швейцарский метод пригоден для определений больших кол-в метанола (I), но не пригоден для определения малых его кол-в. Метод определения с помощью хромотроповой к-ты позволяет определять I (при содержании ~3 *мл/л*) с отклонением в 8—9%. Он может быть рекомендован для определения 0,01—8 *мл/л* I в ракии, содержащей 40% этанола. Метод с применением фуксинсернистой к-ты легко выполним и позволяет определять 0,4—40 *мл/л* I в обыкновенной ракии. Резюме авторов

65802. **Изучение антикоагулянтов, используемых в производстве шербета. I. Гидратационная способность антикоагулянтов. Хара, Кобата** (Hara Minoru, Kobata Hiroshi), Носан како гидзюцу кэнкюкайси, J. Utiliz. Agric. Prod., 1957, **4**, № 5, 169—173 (японск.)

65803. **Применение пластмасс при хранении и обработке вин. Нешен** (Les matières plastiques dans le matérial de cave et de traitement des vins. Neychen H.), Offic. matières plast., 1958, **5**, № 44, 176—179 (франц.)

Рассмотрены преимущества применения пластмасс (полиизобутилена и поливинилхлорида) для изготовления винодельческого оборудования: кранов, воронок, розливных и укупорочных машин. Описаны 4 типа пробок из полиэтилена для закупоривания бутылок с шампанским, сидром, игристыми и другими винами. Г. Валуйко

65804. **Определение фруктозы в присутствии глюкозы. Мацуо Иосиюки**, Хакко когаку дзасси, J. Ferment, Technol., 1957, **35**, № 11, 447—449 (японск.) Обзор. Библ. 44 назв. М. С.

65805 П. **Способ производства спирта ректификата. Ямада Сэйити.** Японск. пат. 2166, 23.04.54

При произ-ве спирта высшей очистки из низкокачественного сакэ на пятиколонном аппарате > $^2/_3$ спирта очищается от головных примесей в эпюрационной колонне, а остаток — в экстракционной колонне, куда подводится чистая вода, нагретая за счет тепла отработанной жидкости. Приведена схема аппарата. А. Фрадкин

65806 П. **Способ приготовления пива. Шпехт, Шультхейс** (Verfahren zur Herstellung von Bier. Specht Walter, Schultheis Wilhelm Eberhard) [Ultra-Technik G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 967433, 14.11.57

Для охмеления сусла применяют водн. экстракт хмеля (X), полученный с обработкой ультразвуком. При этом происходит более полное извлечение горьких в-в и возможно использование X пониженного качества или долго хранившегося X. Экстракт добавляют в сваренное сусло после полного осаждения из него белковых в-в, для чего используют дробину, оставшуюся после экстракции X. Напр., к 23 *кг* X добавляют 43 *гл* декарбонизированной воды, оставляют на несколько минут для набухания X и затем подвергают массу действию ультразвука в течение 2 час. При этом извлекают 53,8% горьких в-в хмеля. В конце обработки pH экстракта достигает 6,23. А. Емельянов

65807 П. **Аппарат для непрерывного введения фильтрующих средств типа кизельгура для осветвления на-**

питков (Mehr fachdosiergerät für Filterhilfsmittel wie Kieselgur und ähnliche zur Klärung von Getränken.) [Fa. Philipp Hilge]. Пат. ФРГ 965633, 13.06.57

Патентуется конструкция аппарата для создания основного или первичного фильтрующего слоя в фильтрах, основанных на использовании кизельгура и других подобных средств. Аппарат состоит из дозатора, коммуникации для прохождения вина, каналов, по которым фильтрующий материал подается в ток вина. Предусматривается также вентиль для дополнительной подачи жидкости, используемой для приготовления конц. фильтрующей смеси. Аппарат может быть применен для периодич. или непрерывной работы. Приведены 2 схемы. Н. Датунашвили

65808 П. Новый способ производства спиртных напитков брожением. Мацумото Яхэй [Мацумото сюдзо кабусики кайся]. Японск. пат. 1394, 1395, 27.02.56

Патентуется способ произ-ва спирт. напитка путем добавления к бродящей массе из крахмалистого сырья определенного кол-ва спирта в два приема. Пример. Готовят дрожжи на сусле из 27,5 *кг* рисового солода, 62,5 *кг* пропаренного риса и 87,5 *кг* воды. Отдельно готовят затор из 262 *кг* крахмала и 656 *кг* воды, добавляют препарат осахаривающих ферментов, подогревают до 70° до полного разжижения крахмала, нагревают до 90°, охлаждают до 55°, добавляют солод, выдерживают 20 час., охлаждают до 12—15°, добавляют дрожжи и молочную к-ту (1362 *г*), сбраживают 3—4 дня, добавляют половину рецептурного кол-ва 80%-ного спирта, продолжают сбраживать, через 10 суток добавляют остальное кол-во спирта с водой и продолжают брожение. Общая продолжительность брожения 22 суток. А. Фрадкин

65809 П. Использование свойств ионообменников для удаления металлов из коньяка (Adaptation des propriétés des échangeurs d'ions à la déminéralisation des eaux-devie de Cognac) [Yves Boulinaud. Pierre Couillaud, Jean Lafon]. Франц. пат. 1132809, 18.03.57

Патентуется способ удаления металлов из коньяка и воды путем обработки их ионообменниками, для чего используется катионообменник в водородном или натриевом цикле. Правильное использование обменников зависит от содержания Cu в коньяке, его кислотности, т-ры, присутствия других ионов и производительности аппарата. И. Скурихин

65810 П. Способ производства газированных напитков. Сандри (Carbonated beverages and a method for their preparation. Sandri Robert M.), Пат. США 2776892, 8.01.57

Патентуется способ произ-ва напитков, содержащих 2—4,5 объема CO_2 на 1 объем напитка. Для предотвращения быстрого улетучивания CO_2 при открывании бутылок, переливании их содержимого или изменении давления в напиток вводят 0,2—10 *мг/л* метилполисиликона (I), однородно диспергируя его путем эмульгирования. Предварительно тщательно размешивают I с тонко измельченными твердыми в-вами, растворимыми в воде, безвредными для здоровья и входящими обычно в состав напитка. Частицы твердого в-ва должны быть покрыты тончайшей пленкой I, без избытка свободного I, для чего кол-во I должно составлять 0,1—10% от веса твердого в-ва. Полученную смесь вводят при интенсивном размешивании в воду или сироп, причем твердое в-во растворяется, а I остается диспергированным в жидкости, что обеспечивает лучшее удерживание CO_2, которым насыщают напиток. Примерные составы смесей I с твердыми в-вами: I 4,62—6,5 *г*; сахара 90—132 *г*; лимонной к-ты (безводн.) 2 — 10 *г*; NaCl 0,5—1 *г*; или: I 1,56 *г*, $KH_2PO_4 \cdot 7H_2O$ 52,5 *г*, Na_2CO_3 270 *г* и NaCl 105 *г*. Смесь вводят в напиток из расчета нужного содержания свободного I в напитке. Добавление I не отражается на органолептич. качествах приготовляемого напитка. Г. Ошмян

65811 П. Установка для отделения углекислоты, образованной в процессе брожения (Anlaeg til udvinding av kuldioxyd, der dannes under gaeringsprocesser) [Kurt Seiffert]. Датск. пат. 82577, 25.03.57

В установке для отделения CO_2, смонтированной в нижней части камеры брожения, насос, отсасывающий CO_2, включается регулятором, датчиком которого является поплавковый клапан, плотность которого меньше плотности CO_2 и больше плотности воздуха. К. Герцфельд

См. также: Принципы управления жизнедеятельностью микроорганизмов в произ-ве 24572Бх. Определение разжижающей способности амилаз солода 24458Бх. Гидролиз и сбраживание отходов с.х-ва и пром-сти 65635. Изучение сухих дрожжей 24614. Упаривание с одновременной отгонкой спирта 65659

ПИЩЕВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *А. М. Емельянов, Г. А. Новоселова, А. Л. Прогорович*

65812. Роль технологов в пищевой промышленности. Нелман (The status of food technologists in our food industries. Knelman F. H.), Canad. Food Inds, 1958, 29, № 4, 17—19 (англ.)

65813. Жирные кислоты в пищевых продуктах. Кунс (Fatty acids in foods. Coons Callie Mae), J. Amer. Diet. Assoc., 1958, 34, № 3, 242—247 (англ.)

Рассмотрены вопросы содержания линолевой к-ты в пищевых продуктах, источники жиров и жирных к-т в питании, проблемы снижения потребления жиров, группировка продуктов по содержанию жирных к-т. А. Емельянов

65814. Радиоактивность в пищевых продуктах. Хербст (Radioaktivität in Lebensmitteln. Herbst W.), Vitalstoffe, 1958, 3, № 9, 15—20 (нем.)

Обзор. Библ. 10 назв. Г. Н.

65815. Проблема тепло- и массообмена при длительном хранении товаров и материалов. Казаков Е. Д., Тр. Моск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1958, вып. 11, 177—184

Рассмотрены теоретич. основы изменений влажности и т-ры пищевых продуктов при хранении на складах. А. Е.

65816. Неферментативное потемнение пищевых продуктов.— (Le brunissement non enzymatique des produits alimentaires.—), Rev. techn. ind. aliment., 1958, 6, № 51, 53, 56—57, 93 (франц.)

Кратко описана р-ция Майара, рассмотрены примеры положительных и отрицательных последствий этой р-ции для качества пищевых продуктов. А. Емельянов

65817. Лекции по консервированию пищевых продуктов. 8. Консервирование охлаждением. 8. 5. Консервирование замораживанием. Брук (Leergang in het verduurzamen van voedingsmiddelen. 8. Het verduurzamen van voedingsmiddelen door middel van koude. 8. 5. Het verduurzamen van voedingsmiddelen door vriezen. Broek C. J. H. van den), Conserva, 1956, 5, № 1, 13—20 (гол.)

65818. Блокировка холодильных установок для совместной работы. Блохин Н., Холодильн. техника, 1958, № 2, 55—57

Описан опыт блокирования компрессорных цехов холодильников Астраханского рыбокомбината им. Микояна, имеющего три самостоятельных компрессор-

ных цеха общей холодопроизводительностью 2 050 000 *кал/час* при т-ре испарения в рабочих условиях −35°. Блокировка снизила расход электроэнергии. Г. Н.

65819. **Применение ионизирующих излучений при производстве пищевых продуктов. Брошен** (L'utilisation des radiations ionisantes dans l'industrie des denrées alimentaires. Brochant Michel), Rev. techn. ind. aliment., 1958, **6**, № 50, 36—37, 39 (франц.)

65820. **Использование радиоактивных излучений для консервирования пищевых продуктов. Уокер** (Radioactive protection of food supplies. Walker J. Stubbs), Austral. Food Manufact., 1958, **27**, № 6, 26 (англ.)

Освещены возможности использования излучений для предохранения пищевых продуктов от порчи и опыты и исследования, проводимые в этой области. С. Светов

65821. **Применение ультразвука в производстве пищевых продуктов. Шервуд** (Ultrasonics and food processing. Sherwood Peter W.), Food, 1958, **27**, № 319, 137—138 (англ.)

В настоящее время ультразвук (УЗ) получил практич. применение в пищевой пром-сти, главным образом в процессах, связанных с диспергированием и гомогенизацией пищевых продуктов. В Канаде применяют УЗ для гомогенизации арахисового масла и при произ-ве мороженого (22 *кгц*). УЗ применяют также для стерилизации и стабилизации молока; для удаления воздуха из бутылочного пива; для ускорения экстрагирования в процессе приготовления пивного сусла; для отделения мяса от костей. Описан генератор ультразвуковых колебаний. Ценными свойствами ультразвуковых волн при их применении в произ-ве пищевых продуктов являются возможность их фокусирования и быстрого сосредоточения энергии в определенном пункте; возможность регулирования в широком диапазоне частот и возможность применения без какого-либо загрязнения продукта. С. Светов

65822. **Изучение некоторых особенностей стерилизованных консервов. Шишкова** (Проучване на някои особености при стерилизиранитe консерви. Шишкова Миряна), Лека промишленост, 1955, **4**, № 3, 32—36 (болг.)

65823. **Об ускоренном методе определения содержания солей меди в консервах. Пономаренко** Р. М., Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1958, № 4, 43—45

Установлена возможность определения содержания меди в плодовых консервах и консервах, содержащих NaCl, ускоренным методом путем осаждения мешающих солей Fe в виде фосфорнокислых солей, р-ции меди, освобождающейся из комплекса после подкисления, с KJ и определения кол-ва выделившегося йода титрованием р-ром гипосульфита. Для определения достаточно брать 25 *г* продукта, что ускоряет сжигание. Результаты, полученные ускоренным методом, близки к полученным контрольным карбаматным методам. Н. Новоселова

65824. **Новая установка для сульфитации сырого очищенного картофеля. Ростовский В. С., Мякоткин Ю. И.**, Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1958, № 4, 15—17

Описана установка производительностью 1500 *кг/час*. Остаточное содержание SO_2 в картофеле после 5-мин. сульфитации превышает норму, после промывки содержание SO_2 снижается до 0,001—0,0015%. Естественный цвет обработанного картофеля сохраняется на воздухе в течение 24—48 час. При тепловой кулинарной обработке содержание SO_2 снижается до десятитысячных долей процента. В сульфитированном картофеле полностью сохраняется аскорбиновая к-та. Г. Н.

65825. **Методы повышения эффективности работы ситовых устройств зерноочистительных сепараторов. Баум А. Е.**, Тр. Научно-техн. о-ва мукомольн. и круп. пром-сти и элеват. х-ва, 1958, вып. 6, 28—43

В результате производственных и лабор. исследований очистки пшеницы и овса на передвижном сепараторе ЗСП-10-У предложено применять подсевные сита с размером ячеек 2,0—2,2×20 *мм*. Это повышает эффективность очистки зерна и устраняет необходимость неоднократных его перемещений для повторного пропуска через сепараторы. Приведены данные о конструктивных изменениях узла питания сепаратора. А. Емельянов

65826. **Аэрация зерна при хранении в промышленных масштабах. Холман** (Aeration of grain in commercial storages. Holman Leo E. Market. Res. Rept. U. S. Dept Agric., 1957, № 178, 43 pp., ill.) (англ.)

65827. **Об изменениях влажности пшеницы и кукурузы. Хаббард, Эрл, Сенти** (Moisture relations in wheat and corn. Hubbard J. E., Earle F. R., Senti F. R.), Cereal Chem., 1957, **34**, № 6, 422—433 (англ.)

Исследована связь относительной влажности воздуха с влажностью зерна основных типов пшеницы и кукурузы построением изотерм десорбции и адсорбции. Образцы крупноразмолотого зерна выдерживали в эксикаторах с насыщ. р-рами солей при 25, 30 и 35° и 0—97% относительной влажности. Максим. гистерезис (1.6%) найден при относительной влажности (ОВ) 12—44%, минимальный (0,2%) — при 92%. Согласованной разницы в величине гистерезиса в зависимости от т-ры не наблюдали. Повышение т-ры на 10° снижало равновесную влажность зерна (⩾1,3%). На развитие плесеней больше влияет изменение ОВ воздуха, чем влажность зерна. При 30°, ОВ 69—73% и влажности зерна 14% можно хранить зерно сравнительно длительный период. ОВ воздуха в пределах 76—79% при влажности зерна 14,7—15% способствует росту плесеней. В. Базарнова

65828. **Хранение влажного зерна в герметических резервуарах. Оксли, Хайд** (Le stockage des grains humides en atmosphère confinée. Oxley T.-A., Hyde Mary B.), Bull. Ecole franç. meunerie, 1957, № 161, 221—223 (франц.)

См. РЖХим, 1958, 30540. А. Е.

65829. **Простой быстрый метод определения повреждения хлебных зерен сушкой. Штаудт** (Eine einfache Schnellmethode zur Feststellung von Hitzeschäden bei der Trocknung von Getreide. Staudt E.), Mühle, 1958, **95**, № 6, 69—70 (нем.)

Продольные половинки предварительно размоченного при 46° зерна обрабатывают 1%-ным бромистым трифенилтетразолом и после выдержки в темноте при 46° в течение 0,5 часа определяют кол-во зерен с окрашенными в красный цвет зародышами. Определение отнимает 102 мин., в срочных случаях его можно произвести за 36 мин. Произведенными опытными выпечками установлено совпадение данных быстрого определения степени повреждения зерен сушкой с показателями снижения хлебопекарных качеств муки, полученной от этого зерна. А. Емельянов

65830. **Быстрый метод распознавания хлебных зерен, поврежденных нагреванием. Зейбель** (Schnellmethode zur Erkennung hitzegeschädigten Getreides. Seibel W.), Getreide und Mehl, 1958, **8**, № 4, 25—28 (нем.)

При неправильной сушке и самосогревании влажного зерна теряется его способность к прорастанию. Для ускорения определения всхожести зерен предложен прибор витаскоп, в котором продольные половинки

зерна обрабатывают в вакууме при 45° 1%-ным хлористым трифенилтетразолом. Зерна с жизнеспособными зародышами окрашиваются при этом в красный цвет. Разрезание зерен производят спец. ножом, прилагаемым к аппарату, при влажности 16%, до которой предварительно их увлажняют. Сравнительными опытами определения всхожести зерен пшеницы, ржи и кукурузы этим методом и обычным проращиванием зерна на увлажненном песке показана достаточная его точность для практич. целей. Определение всхожести зерна витаскопом требует в среднем 1,5 часа, при срочных анализах можно за 0,5 часа установить наличие зерен, поврежденных нагреванием при сушке или самосогревании. А. Емельянов

65831. **О точности определения влажности.** Дума (O dokładności oznaczania wilgotności. Porównanie metody suszarkowej i szybkosciowej elektrycznej. Duma Zdzisław), Przegl. zboż.-młynarski, 1958, 2, № 3, 84—87 (польск.)

Сравнивались методы определения влажности зерна в сушильном шкафу с ускоренным методом в электровлагомере Вайса. Установлено, что классич. метод точнее ускоренного, однако разница незначительна. З. Фабинский

65832. **Опыт варки риса на сельскохозяйственной станции на озере Алаотра (Мадагаскар). Дюфурне, Ракотоманана** (Essais de cuisson de riz à la station agronomique du lac Alaotra (Madagascar). Dufournet R., Rakotomanana), Riz et riziculture, 1958, 4, № 1, 18—33 (франц.; рез. англ., исп.)

Приведены результаты опытных варок риса 12 сортов в кипящей воде и на пару с определением времени варки, увеличения веса и объема зерен. А. Е.

65833. **Ферментная обработка импортного риса. II. Способ варки импортного риса с использованием ферментативного процесса и исследование обработанного риса. Такаока, Исибаси, Фудзимото, Кодзаи** (Takaoka Ken'ichi, Ishibashi Fuji, Fujimoto Sonoko, Kozai Motome), Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1957, **35**, № 1, 4—9, 1 (японск.; рез. англ.)

Обработка импортного риса перед варкой р-ром, содержащим фермент, продуцируемый бактериями, или добавление ферментного препарата при варке риса повышают перевариваемость и водопоглотительную способность риса. Часть I см. РЖХим, 1958, 34221. Из резюме авторов

65834. **Морфологические изменения зерновки пшеницы при гидротермической обработке. Казаков Е. Д., Сахаров И. А.**, Изв. высш. учебн. заведений. Пищ. технол., 1958, № 1, 19—26

Исследованы изменения стекловидности, линейных размеров и объема зерновок трех образцов пшеницы (со слабой, средней и крепкой клейковиной) после холодного (3 варианта) и горячего (5 вариантов) кондиционирования (К). При гидротермич. обработке происходит уменьшение стекловидности, различное для разных образцов. Т-ра К не оказывает влияния на эти изменения. Объем зерна увеличивается в большей степени, чем его влажность: при холодном К до 17%, при горячем — до 20%. Объемно-напряженное состояние зерновок вследствие набухания ее коллоидов, а также выравнивание зерновой массы под влиянием гидротермич. обработки улучшают мукомольные свойства зерна. А. Емельянов

65835. **Методика сравнительной оценки эффективности измельчения на вальцевых станках. Мельников Е. М.**, Тр. Моск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1958, вып. 11, 254—259

Вместо сравнительного испытания вальцевых станков при одинаковом зазоре предлагается проводить серию опытов с постепенным повышением степени извлечения муки применительно к производственным условиям и по кривым зависимости качества муки (% зольности) и уд. расхода энергии от процента извлечения муки давать оценку различных валков, кинематич. параметров и пр. Предлагаемая методика применима и для сравнительного испытания других машин для измельчения промежуточных продуктов. А. Емельянов

65836. **Значение влажности воздуха в мукомольном производстве. Кюн** (Der Einfluß der Luftfeuchtigkeit in der Müllerei. Kühn Carl), Mühle, 1958, **95**, № 14, 177—179 (нем.)

65837. **Кулинарные свойства макарон из некоторых новых сортов твердой пшеницы. Гаррис, Сиббитт** (The cooking properties of some new durum wheat varieties. Harris R. H., Sibbitt L. D.), Food Technol., 1958, **12**, № 2, 91—93 (англ.)

Обсуждаются результаты опытных варок макарон, приготовленных из 126 образцов твердой пшеницы, полученных от с.-х. станций Северной Дакоты (США) в 1954—1956 гг. Кроме содержания белка (Б) определяли вес вареных макарон (сухое в-во), их консистенцию и степень их расщепления при варке. Найдено, что упругость макарон повышается с увеличением содержания Б. Содержание Б (среднее 13,3, максим. 13,9, миним. 13,1) в крупичатой муке для макарон изменялось в зависимости от сорта, места произрастания и года урожая пшеницы, причем место произрастания имело бо́льшее значение, чем климатич. особенности года. Вес вареных макарон в значительной степени зависит от сорта пшеницы, консистенция — от места и года произрастания. А. Емельянов

65838. **Зависимость эластично-вязких свойств теста от основных элементов его структуры. Сообщение 1. Николаев Б. А., Самарина И. А.**, Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1958, № 3, 3—8

Исследованы эластично-упругие и пластично-вязкие показатели клейковины различных видов крахмальной пасты, пшеничных отрубей, альгината натрия и трагаканта. Показано, что белки клейковины обеспечивают главным образом эластично-упругие, крахмал и оболочки зерна — пластично-вязкие свойства теста. Колич. соотношение и качеств. характеристики этих составных частей муки определяют в основном эластично-вязкие свойства теста. Водорастворимые и поверхностноактивные в-ва играют при этом важную роль. А. Емельянов

65839. **По поводу статьи Блоксма об альвеографе Шопена. Шопен** (A propos d'un article de A.-H. Bloksma relatif à l'alvéographe Chopin. Chopin Marcel), Inds aliment. et agric., 1958, **75**, № 3, 215—216 (франц.)

Альвеограммы характеризуют пластич. свойства теста и хлебопекарную силу муки; объемный выход хлеба зависит не только от этих, но и от целого ряда других факторов, а потому нельзя рассчитывать на строгую связь величин W и V с объемным выходом хлеба. См. РЖХим, 1958, 23056. А. Е.

65840. **Технологические рекомендации по приготовлению хлеба из пшеничной муки II сорта с короткорвущейся клейковиной. Морева З. М., Славина Б. Л.**, Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1958, № 3, 31—34

Исследовано влияние условий тестоведения (т-ра, кислотность, влажность и продолжительность замеса) на качество формового хлеба, приготовленного из пшеничной муки II сорта с короткорвущейся, неэластичной клейковиной (уд. растяжимость 0,12 *см/мин*), с повышенной автолитич. (30%) и каталазной (1,8 *мл*) активностью, а также с повышенной сахарообразующей способностью (284 *мг* мальтозы). Лучшие результаты получены при изготовлении опары с началь-

ной т-рой 27° и теста при 30° и при конечной кислотности опары 6° и теста 5°. Длительность брожения опары, замеса и брожения теста несколько увеличивают.
А. Емельянов

65841. **Соотношения между содержанием белка в пшенице, объемом хлеба, расширением объема теста и величиной седиментации. II. Образцы с различными размерами частиц муки. Гаррис, Сиббитт** (Relations between wheat protein content, loaf volume, expansion volume, and sedimentation value. II. Samples delineated by particle size. Harris R. H., Sibbitt L. D.), Cereal Chem., 1956, 33, № 4, 273—275 (англ.)

Исследовалась связь показателей расширения объема теста (РОТ) (РЖХимБх, 1955, 14809) и величины седиментации (ВС) (Zeleny L., Cereal Chem., 1947, 24, 465—475) с кол-вом белка (Б) и объемом хлеба (ОХ) из муки с различным размером частиц. Опыты на двух сериях образцов, полученных из смеси муки, выработанной из разных сортов стекловидной красно-зерной яровой пшеницы и из смеси муки мексиканских пшениц, показали повышение кол-ва Б и ОХ по мере уменьшения частиц муки в пределах прохода сита № 270. При более мелких частицах (проход сита № 400) наблюдали резкое снижение указанных показателей. РОТ и ВС повышались с увеличением кол-ва Б в муке и ОХ. Установлена значительная связь величин частиц с исследуемыми свойствами муки, за исключением образцов, характеризуемых проходом сита № 400. Отмечено отсутствие преимуществ в оценке хлебопекарного достоинства муки дополнительными определениями РОТ и ВС. Часть 1 см. РЖХимБх, 1957, 12793.
В. Базарнова

65842. **Приготовление пеклеванного хлеба ускоренным способом. Шарова Г. Б.**, Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1958, № 3, 34—35

Описан двухфазный способ тестоведения (опара — тесто), принятый на предприятиях Ставропольского треста хлебопечения. Для опары берут 40% всей муки (ржаной сеяной), добавляют к ней спелого теста и жидких дрожжей в кол-вах, соответственно 25 и 50% от веса взятой для опары муки, добавляют всю воду, доводя влажность опары до 63—65%, и ведут брожение (начальная т-ра 30—31°) в течение 5—5,5 час. до кислотности 6,5—7°. К выброженной опаре добавляют остальные 60% муки, соляной р-р и сбраживают тесто (начальная т-ра 28—29°, влажность теста 48,5—49%) в течение 50—60 мин. до кислотности 5,5—5°. Разделку теста производят на тестоделителе ХДД (вес куска теста для штучного формования хлеба 1130 *г*). Расстойку во влажной камере проводят за 35—40 мин., выпечку — в течение 50—55 мин. Этот способ тестоведения дал хорошие результаты и при выпечке хлеба из пшеничной муки II сорта со слабой клейковиной, а также из муки с примесью проросших зерен.
А. Емельянов

65843. **Новый национальный сорт хлеба Литовский. Шмульская Р. В.**, Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1958, № 3, 35—36

65844. **Самопишущий прибор для определения температуры и влажности среды пекарной камеры. Михелев А. А.**, Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1958, № 3, 8—10

Описание и чертеж прибора, сконструированного автором.
А. Е.

65845. **О рефрактометрическом методе определения жира в булочных, сухарных и бараночных изделиях (по поводу статьи Г. А. Кочаряна). Вассерман, Моисенко**, Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1958, № 3, 48

Подтверждается совпадение результатов определения жира по стандартному методу и рефрактометром с отклонением ± 0,5%. См. РЖХим, 1958, 2938.
А. Е.

65846. **Интенсификация процесса сушки сухарей. Ауэрман Л. Я., Гинзбург А. С., Островский Я. Г., Идрисов К. А., Коротич В. И., Сыроедов В. И.**, Тр. Моск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1958, вып. 11, 50—61

Исследовано влияние различных режимов сушки на качество сухарей из бескоркового хлеба электроконтактной выпечки. Опытную сушку проводили на эксперим. сушильной установке (схема и описание ее приводятся) с автоматич. регулированием т-ры. Качество сухарей определяли органолептически. Построены кривые изменения влажности и скорости сушки, а также рассчитаны коэф. сушки и усадки сухарей. Дан подробный анализ полученных данных, на основании которого признано возможным ускорение сушки бескоркового хлеба на 15—30% по сравнению с сушкой обычного хлеба за счет повышения т-ры до 130°.
А. Емельянов

65847. **Эффективные способы транспортирования и переработки сырья и материалов при производстве бисквита. Части I—III. Мамби** (Materials handling efficiency in biscuit manufacture.— Part I—III. Mumby K.), Mech. Handling, 1957, 44, № 1, 12—20; № 3, 128—135; № 6, 331—340 (англ.)

На ф-ке Huyton при выработке 200 *т* бисквита в неделю предусмотрена бестарная перевозка муки, сахара, жиров (в растопленном виде) и патоки. Вспомогательное сырье — мед, какао, варенье, соль, сухая отдушка, мука овсяная, кукурузная, масло в твердом виде и пр., доставляются и хранятся в индивидуальной упаковке. Описаны способы перевозки, разгрузки и хранения основных видов сырья. Для перемещения муки целесообразно применять пневматич. транспорт для предохранения муки от загрязнения. Мука, сахар и жиры (в жидком виде) доставляются в спец. вагонах-цистернах. Емкость цистерн для сахара 13 *т*, а для жиров 12 *т*. Разгрузка одной 13-*т* цистерны с сахаром занимает 30 мин. Танки, в которых хранится основное сырье, расположены на III этаже. Отсюда сырье самотеком поступает в рабочие бункеры, расположенные на II этаже. До поступления сырья непосредственно в произ-во из различных сортов муки составляются смеси, которые после порционного отвешивания поступают на замес; сахар предварительно размалывается. Чтобы предотвратить комкование пудры, которая быстро слеживается, измельчение сахара производится непосредственно вблизи мест потребления. Жиры эмульгируются или охлаждаются и превращаются в хлопья. Все процессы транспортирования сырья и его обработки автоматически контролируются. После окончания подготовки сырье поступает в производственный цех предприятия, где установлено основное бисквитное оборудование. На ф-ке имеется 4 поточные линии и 2 линии монтируются. Помимо выпуска бисквита без отделки, в цехе имеются линии для глазировки бисквита шоколадом или различными кремами и для произ-ва вафель. Основные производственные линии состоят из прокатных и формующих машин, одноленточных конвейерных печей, охлаждающих устройств и упаковочных машин. Общая длина линии составляет $\sim$ 150 *м*. Ширина ленты $\sim$815 *мм*, а длина печи 60 *м*. Скорость движения конвейерной ленты печи регулируется двумя основными факторами: производительностью и длительностью выпечки (4—16 мин.). При подготовке ленты теста большое внимание уделяется прокатке теста и доведению ленты до однородной толщины. До упаковки бисквита его охлаждают в течение 5—20 мин. в зависимости от выпекаемого сорта печенья. После охлаждения бисквит транспортерами передается на

общую ленту на взвешивание и упаковку. Все операции механизированы и автоматизированы. А. Цыбульский

65848. **Механизация в бисквитном производстве. Пино** (Progrès apportés par la mécanisation dans l'industrie de la biscuiterie. Pinault M.), Inds aliment. et agric., 1958, 75, № 1, 23—28 (франц.)

Описана непрерывная механизированная линия произ-ва бисквита, выполняющая формовку, выпечку, охлаждение и отбор пачек печенья для завертки. Производительность линии до 1000 *кг/час*. Длина печи 60 *м*, всей установки ~ 150 *м*. Приведены фотографии и краткое описание машин для прокатки теста, формовки, выпечки (газовая печь), устройств для охлаждения бисквита и для завертки пачек печенья. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 51839. В. Реутов

65849. **К вопросу о правильном балансе сухих веществ в производстве мармелада. Осинская** (W sprawie poprawnego sporządzania bilansu ekstraktu przy produkcji marmolady. Artykuł dyskusyjny. Osińska Jadwiga), Przetwór. owoc.-warz. i koncentr., 1958, 2, № 1, 17—19 (польск.)

Для правильного исчисления выхода необходимо в процессе произ-ва мармелада определять степень инверсии сахара, увеличивающей прирост кол-ва сухих в-в (СВ); при подсчете кол-ва СВ, введенных прибавлением сахара, учитывать прирост СВ сахарозы в результате инверсии; соответственно уменьшать кол-ва прибавляемых сахара и фруктовых масс; для определения истинного содержания СВ в мармеладе вводить поправку к показаниям рефрактометра. З. Фабинский

65850. **Что мы видели на консервных и овощесушильных заводах Венгрии. Шеламова А. С., Самсонова А. Н.,** Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1958, № 4, 22—26

65851. **Исследования по количественному определению свободных аминокислот в плодах. Часть 2. Плоды осенние и зимние. Мацусита** (Matsushita Ayako), Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1957, 31, № 12, 921—924 (японск.)

Часть 1 см. РЖХимБх, 1958, 1258

65852. **Отбор сортов гороха для замораживания. Опыты 1957 г. Андерсен** (Sortsforsøg med aerter til hjemmefrysning 1957. Andersen Poul Erner), Kulde, 1958, 12, № 2, 17—20 (датск.)

65853. **Эксплуатационные свойства современной морозильной установки туннельного типа. Овербай** (Modern freeze tunnels really boost performance. Overbye M. R.), Food Engng, 1957, 29, № 12, 112—115 (англ.)

Практические советы по эксплуатации и выбору оборудования для замораживания зеленого горошка россыпью. В частности, рассмотрены вопросы: 1) об оптимальных параметрах работы ленточного транспортера (ширина, скорость движения, размер отверстий, нагрузка на единицу поверхности, толщина слоя продукта и т. п.); 2) оборудование и способ подачи и распределения воздуха; 3) оборудование для предварительного воздушного или водяного охлаждения продукта; 4) конструкция испарительных батарей; 5) тип и расчет требуемой производительности компрессора; 6) санитарно-гигиенич. режим. С. Светов

65854. **Усовершенствование процесса дочистки картофеля на Севском овощесушильном заводе. Заблоцкий Р. В.,** Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1958, № 4, 12—13

Описана улучшенная конструкция стола с конвейером для дочистки картофеля. Г. Н.

65855. **О подготовке картофеля к сушке. Зверева Т. А., Тэппэр Р. Я., Огнева Н. И.,** Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1958, № 4, 13—14

Для улучшения условий труда при дочистке картофеля рекомендуют исключить применение воды, а для предотвращения потемнения обрабатывать его (перед дочисткой) слабым р-ром SO_2. Г. Н.

65856. **Картофелечистка КА-150 со сменными абразивными насадками. Этерман А. И.,** Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1958, № 4, 17—19

65857. **Хранение плодовых пульп в стальных резервуарах. Кшиспяк** (Magazynowanie pulp w stalowych zbiornikach. Krzyśpiak Mieczysław), Przetwór. owoc.-warz. i koncentr., 1958, 2, № 1, 15—16 (польск.)

Доказывается целесообразность хранения пульпы в стальных резервуарах вместо бочек. Приведена технич. характеристика такого резервуара емк. 3000 *л*, изготовляемого из стали толщиной 6 *мм*. З. Фабинский

65858. **Конференция работников молочно-консервной промышленности УССР. Надводнюк В.,** Молочн. пром-сть, 1958, № 5, 10

65859. **Жирность молока в период пастбищного содержания. Дейкстра, Хамм** (Het vetgehalte van de melk in het weideseizoen. Dijkstra N. D., Hamm G. G. H.), Landbouwvoorlichting, 1958, 15, № 3, 119—122 (гол.)

Жирность молока коров на высокогорных пастбищах составляла 3,674% при удое 15,4—15,8 *кг*, а на расположенных ниже — 3,476% при удое 14,8—15,6 *кг*. Считают, что вывод о влиянии определенных пастбищных участков на жирность молока еще недостаточно обоснован. К. Герцфельд

65860. **Формула распределения жира в молоке по величине жировых шариков. Панасенков Н. С.,** Докл. Всес. конференции по молочн. делу. М., Сельхозгиз, 1958, 433—435

Установлена зависимость между суммарным содержанием жира в молоке и величиной жировых шариков, охватывающая ~ 75% кол-ва жира в молоке. Для жировых шариков размером 3—6 μ выведена ф-ла $\Sigma_{ж} = 0{,}8D - 1{,}85$, где $\Sigma_{ж}$ — жиросодержание, приходящееся на жировые шарики диаметром от 0 до заданного D (диаметра жирового шарика в μ). Ф-ла облегчает расчеты, связанные с переработкой жировой фазы молока. Г. Н.

65861. **Величина жировых шариков молока сибирских остфризов. Панасенков Н. С.,** Докл. Всес. конференции по молочн. делу. М., Сельхозгиз, 1958, 124—127

Установлено, что средний диаметр жировых шариков (ЖШ) молока сибирских остфризов составляет 3,46 μ. Наибольшее число ЖШ (27%) имеет диам. 3—4 μ. Молоко сибирских остфризов содержит меньшее кол-во ЖШ диам. < 3 μ, чем молоко коров несибирских пород. В Сибири возможно уменьшить отход жира в обезжиренное молоко при сепарировании и отход жира в пахту при произ-ве масла.

Из резюме автора

65862. **Содержание витаминов в молоке сельскохозяйственных животных Туркменской ССР. Балакаев Б.,** Докл. Всес. конференции по молочн. делу. М., Сельхозгиз, 1958, 257—260

Установлено, что кол-во витаминов в молоке коров подвержено сезонным изменениям. Наибольшие кол-ва аскорбиновой к-ты содержатся в молоке в апреле — мае, тиамина — в осенне-зимний период. Наименьшее кол-во витаминов содержится в молоке в июле — августе. Содержание витаминов в молоке уменьшается с возрастом животных и увеличивается с повышением их упитанности. В вечернем удое витаминов больше, чем в утреннем. При хранении в утреннем удое витамины разрушаются быстрее, чем в вечернем. Кол-во витаминов в молоке коров одного х-ва при равных условиях содержания и кормления примерно одинаково. Из резюме автора

65863. **Состав и технологические свойства молока в зависимости от породы животных. Давидов Р. Б.**, Докл. Всес. конференции по молочн. делу. М., Сельхозгиз, 1958, 81—89

Материалы ВСХВ 1954—1955 гг. показывают, что средняя продуктивность многих отечественных пород скота увеличилась в 2—3 раза по сравнению с 1923 г. при сохранении ~ 4% содержания жира. Коровы разных пород в одинаковых условиях продуцируют молоко различного состава и с различными технологич. свойствами. Между породами скота имеются различия по степени использования жира и белка молока при его переработке на масло и сыр. Из резюме автора

65864. **Гомогенизация и эмульгирование молока при помощи гидродинамического вибратора. Павлов Б., Могендович Е.**, Молочн. пром-сть, 1958, № 5, 29—30

Описан гидродинамич. вибратор, изготовленный Ленинградским технологич. ин-том холодильной пром-сти для гомогенизации и эмульгирования молока при помощи ультразвуковых колебаний частотой 4—32 *кгц*. Качество гомогенизации достаточно высокое. Средний диаметр жировых шариков уменьшается в 10 раз. Производительность опытной установки 2000 *л/час*. Г. Н.

65865. **Применение ионообменников в технологии молочного производства. Коваленко М. С., Моисеев А. С.**, Докл. Всес. конференции по молочн. делу. М., Сельхозгиз, 1958, 444—448

Установлено, что в коровьем молоке можно осуществить обмен ионов Ca на ионы Na с помощью Na-катионита. Полученный продукт не теряет качеств, присущих молоку. При свертывании молока, обработанного ионитами, образуется мягкий хлопьевидный сгусток с большей поверхностью и лучше усваиваемый. Резюме автора

65866. **Домашнее кипячение молока и его действие на микрофлору и состав молока. Пломме** (L'ebullition domestique du lait. Son action sur la flore microbienne et les constituants du lait. Plommet M.), Ann. Inst. nat. rech. agron., 1956, **E5**, № 4, 493—519 (франц.)

При кипячении молока не уничтожается вся микрофлора, сохраняются споровые формы (*Bac. subtilis, Bac. cereus, Clostr. sporogenes* и др.), которые при дальнейшем хранении развиваются и вызывают быструю порчу молока. При этом не только ухудшаются органолептич. свойства молока, но оно может стать вредным для здоровья. При кипячении молока происходят потери его составных частей (в виде пенки, осадка и т. д.). В. Богданов

65867. **Развитие технологии стерилизации молока. Уэбстер** (The development of sterilised milk processing. Webster Charles), Dairy Inds, 1957, **22**, № 1, 43—49 (англ.)

История, современное состояние и перспективы развития технологии стерилизации питьевого молока. Новейшая технология для крупного предприятия предусматривает стерилизацию гомогенизированного молока в потоке в пластинчатом или трубчатом теплообменнике при 132—150° (ультрапастеризация) с немедленным охлаждением до 77° и розливом при этой т-ре в стерильную тару в стерильных условиях. Молоко разливают преимущественно в узкогорлые бутылки в вакуум-разливочной машине с герметич. укупоркой кронпробками. Молоко в герметически укупоренных бутылках подвергают повторной кратковременной стерилизации и охлаждению в стерилизаторе непрерывного действия с водяным затвором. Для обеспечения более быстрой и эффективной стерилизации и предупреждения образования пленки на поверхности молока в бутылках, последние в стерилизаторе несколько раз меняют уклон и полностью переворачиваются. На небольших предприятиях применяются вращающиеся стерилизаторы периодич. действия. Приведены схемы ультрапастеризации и непрерывно-действующего стерилизатора. М. Бенсон

65868. **Перспективы производства шоколада. Кох** (De chocoladefabricage in perspectief. Koch J.), Cacao, chocolade suikerwerken, 1958, **26**, № 1, 7, 9 (гол.)

65869. **Пастеризация молока. Маттьюс** (Pasteurisation. Matthews J.), Dairy Inds, 1957, **22**, № 4, 319—322 (англ.)

Изложен прогресс в технике и распространении пастеризации молока в Англии за период 1936—1956 гг. В начале этого периода питьевое молоко пастеризовали только на некоторых молочных з-дах; сыр и другие молочные продукты изготовляли преимущественно из сырого молока. Преобладала низкотемпературная пастеризация с получасовой выдержкой во вращающихся многокамерных пастеризаторах Тарбота, вакуум-компрессионных установках APV с теплообменниками из бронзовых пластин с фрезерованными канавками и еще более устарелых типах оборудования. Режим пастеризации контролировался вручную, с применением простейших приборов. В настоящее время пастеризуется почти все питьевое молоко, а также сливки и молоко, предназначенные для переработки в различные молочные продукты. Применяется почти исключительно быстрая поточная пастеризация при сравнительно высоких т-рах с кратковременной выдержкой и с автоматич. контролем режима пастеризации. Преобладают пластинчатые пастеризаторы со штампованными пластинами из нержавеющей стали. М. Бенсон

65870. **Исследование денатурации бета-лактоглобулина методом светорассеяния. Жданова Е. А., Влодавец И. Н.**, Докл. Всес. конференции по молочн. делу. М., Сельхозгиз, 1958, 448—455

Изучены особенности процесса агрегации β-лактоглобулина (I) в разб. р-рах различной конц-ии, при различных т-рах и pH. Чрезвычайно высокий температурный коэф. скорости агрегации I при 68,5—78,3° отражает суммарный эффект зависимости от т-ры трех величин: скорости денатурации, величины критич. конц-ии мицеллообразования денатурированного I и скорости самого процесса агрегации частиц. При обычных режимах пастеризации и при pH 6,5 агрегация I еще не начинается. Из резюме авторов

65871. **Изучение применения мгновенной пастеризации молока в Японии. Танака, Исии, Огаса, Омура** (Tanaka Seiichi, Ishii Kazuo, Ogasa Kazuhiro, Ohmura Masamichi), Нихон тикусан гаккайси, Japan. J. Zootechn. Sci., 1955, **26**, № 1, 23—26 (японск.; рез. англ.)

65872. **Редуктазная проба, кислотность и pH пастеризованного молока в стеклянных бутылках и бумажной упаковке «Tetra-Pak». Дзульяни, Сброцци** (Prova della reduttasi, determinazione dell'acidità e del pH in latte pastorizzato e confezionato in Tetra-Pak od in bottiglia di vetro. Zuliani F., Sbrozzi M.), Latte, 1956, **30**, № 7, 492—493 (итал.)

Параллельными анализами молока, хранящегося в стеклянной и бумажной таре, установлено, что применение упаковки «Tetra-Pak» не меняет физ.-хим. и биологич. свойств молока. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 65872. Н. Славина

65873. **Новая автоматизированная пластинчатая пастеризационная установка. Бажанова Л., Уварова В.**, Молочн. пром-сть, 1958, № 5, 11—15

Описана пастеризационная установка ОПУ, изготовляемая Болшевским машиностроительным з-дом. Производительность установки 5000 *л/час*. Режим работы: нагрев от 5 до 76°, выдержка при 76° в течение 20 сек., охлаждение до 4—5°. Теплоноситель — горячая вода. Начальная т-ра теплоносителя 80—85°. Хладоносите-

ли — водопроводная вода и рассол. Коэф. регенерации тепла 80%. Максим. рабочее давл. ~ 3 *ати*. Расход пара 24 *кг* на 1000 *л* молока. Г. Новоселова

65874. Влияние на молоко дезинфицирующих средств. Зелеман, Вегенер (Beeinflussung der Milch durch Desinfektionsmittel. Seelemann M., Wegener K. H.), Kieler milchwirtsch. Forschungsber., 1956, **8**, № 4, 381—394 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

При дезинфекции молочной посуды наиболее употребительными дезинфицирующими средствами (ДС) — дозилан, стекорит, калгонит-Д, тего-51 в конц-ии 0,5%, остаток ДС на внутренней поверхности фляги составляет 0,13—2, бутылок 0,01—0,018 *г*. Молоко, наполненное в эту посуду сразу же после дезинфекции или через 12 час. (после обсушки), не имело ощутимого изменения вкуса и запаха. Влияния остаточных кол-в ДС на микрофлору молока не отмечено, но не рекомендуется ополаскивание ДС молочной посуды непосредственно перед ее использованием для налива молока или для дойки. Не отмечено влияния ДС на кислотность, редуктазную пробу и стойкость при хранении сырого и пастеризованного молока. Промывка водой после применения ДС нецелесообразна, так как часто ведет к реинфекции дезинфицированной посуды. А. Титов

65875. Метод «bacto-strip» — ценная помощь в работе специалистов производства. Бaустьян (Das bacto-strip-Verfahren als wertvolle Hilfe bei der Tätigkeit des Fachberaters. Baustian H.), Molk.- und Käser.-Ztg, 1958, **9**, № 14, 428—431 (нем.)

Для периодич. бактериологич. контроля процесса переработки молока вполне пригоден метод «bacto-strip». Он весьма прост и значительно экономит время; получаемые результаты близки к обычному чашечному методу. Систематич. применение метода «bacto-strip» позволит своевременно устанавливать причины появления пороков и улучшать качество продуктов. Помимо контроля произ-ва желательно применение этого метода при контроле качества воды. Описана техника исследования. В. Богданов

65876. Техника метода «bacto-strip» для подсчета бактерий, дрожжей и плесеней. Джонс, Берзинь (The bacto-strip technique for making counts of bacteria, molds and yeasts. Johns C. K., Berzins I.), J. Milk and Food Technol., 1957, **20**, № 12, 345—347 (англ.)

Учет бактерий группы кишечной палочки в молоке методом «bacto-strip» дает более низкие результаты сравнительно со стандартным чашечным подсчетом. Более близкие результаты получаются при использовании данного метода для учета плесеней и дрожжей в воздухе сырного подвала и на поверхности оборудования. Метод «bacto-strip» можно применять на небольших з-дах, не имеющих бактериологич. лабораторий. В. Богданов

65877. Новый метод определения лактозы в молоке. Труба Т. И., Докл. Всес. конференции по молочн. делу. М., Сельхозгиз, 1958, 412—415

Разработан микрометод, являющийся модификацией метода Бертрана. Г. Н.

65878. Определение содержания общего азота в молоке, при хранении методом Несслера и макрометодом Кьельдаля. Муртхи, Херрид (Determination of the total nitrogen in stored milk by (nesslerization and by the Macro — Kjeldahl methods. Nurthy Lalitha, Herreid E. O.), J. Dairy Sci., 1958, **41**, № 2, 314—315 (англ.)

65879. Обнаружение пенициллина в молоке. Уайтхед, Кокс (The detection of pencillin in milk. Whitehead H. R., Cox G. A.), J. Appl. Bacteriol., 1956, **19**, № 2, 247—249 (англ.)

Присутствие пенициллина в молоке (в конц-ии 0,10 м. е. в 1 *мл*) может быть установлено на основании появления инволюционных форм клеток при развитии чувствительных микроорганизмов *Streptococcus cremoris* (раса ML). Одновременно с изменением формы клеток у *Str. cremoris* наблюдается ослабление энергии кислотообразования. В. Богданов

65880. Производство диетических продуктов резервуарным способом. Саввина В., Молочн. пром-сть, 1958, № 5, 23—24

Описана технологич. схема произ-ва кисломолочных продуктов резервуарным способом на Ульяновском молочном з-де. Г. Н.

65881. Новые способы производства творога. Попов А., Славянов В., Молочн. пром-сть, 1958, № 5, 46—47

Описано оборудование, применяемое при произ-ве творога и творожных сырков в США. Г. А.

65882. Борьба с плесневением кефирных грибков. Панькова А., Молочн. пром-сть, 1958, № 5, 42—43

Рекомендуют кефирные грибки содержать в алюминиевых флягах с плотно закрывающимися крышками. Наилучшие условия: молока во фляге 35—36 *л*, кефирных грибков 1,5—2 *кг*, высота воздушного пространства 5—10 *см* (для выхода газов). Содержание грибков без доступа воздуха, удаление молочного сгустка через 2—3 суток, промывка водой 2 раза в месяц освобождают закваску от плесени. Г. Н.

65883. Сгущение в вакууме. Онес (Vakuumindunstning. Änäs W.), Mejeritekn. medd., 1955, **16**, № 4, 83—84, 86—88; № 5, 134—138; 1956, **17**, № 1, 13—14, 16; № 2, 45—47; № 4, 81—82 (швед.)

Обзорная статья по сгущению молока и сыворотки. Рассмотрены общие вопросы сгущения в условиях вакуума, дан расчет теплового баланса на примере сыворотки. Рассмотрена чувствительность молока и сыворотки к т-ре сгущения (изменение цвета, вкуса, растворимости получаемого сухого молока в воде). Описаны конструкции и способы действия различных типов вакуумных установок, в частности американской установки, предназначающейся для сгущения при низких т-рах (25°). Рассмотрены способы определения сухого в-ва в сгущенном молоке или сыворотке, а также измерительная аппаратура для контроля за работой установок. Даны рекомендации по санитарной обработке аппаратуры. Л. Кондратьева

65884. Предупреждение загустевания сгущенного молока с сахаром. Степанов Н., Молочн. пром-сть, 1958, № 5, 24—26

Установлено, что для предупреждения загустевания сгущенного молока с сахаром необходимо довести до минимума содержание микробов в молоке, при пастеризации поддерживать т-ру не ниже указанной в технологич. инструкции, т-ры, превышающие т-ру кипения молока, задерживают загустевание (необходимы пастеризаторы, допускающие пастеризацию при избыточном давлении или пароконтактные), хранить сгущенное цельное молоко с сахаром при ⩽ 10°, в мае—июне необходимо содержание 63,5% сахарозы в водн. части фазы сгущенного молока с сахаром. Для определения способности к загустеванию, обусловленному жизнедеятельностью микрококков, образцы выдерживают при 37—38° в течение 7 суток. Из резюме автора

65885. Автоматический контроль и регулирование содержания сухих веществ при непрерывно-поточном производстве сгущенного молока с сахаром. Вайнберг А., Молочн. пром-сть, 1958, № 5, 19—21

65886. Исследование сгущенного молока отечественного производства. Вежховский, Чарновская, Павлякова (Badania mleka zgęszczonego produkcji krajowej. Wierzchowski Józef, Czarnowska Wanda, Pawlakowa Zofia), Rocz.

Państw. zakł. hig., 1956, 7, № 5, 389—394 (польск.; рез. англ., русск.)

Приведены результаты исследования хим. состава и микрофлоры сгущенного молока с сахаром, выработанного в 1953—1956 гг. польскими з-дами. Тщательный анализ производственного процесса позволил устранить повторную инфекцию продукта.

Из резюме авторов

65887. **Кондуктометрический метод контроля содержания сухих веществ в сгущенном молоке с сахаром. Вайнберг А. Я.,** Докл. Всес. конференции по молочн. делу. М., Сельхозгиз, 1958, 456—460

Для контроля содержания сухих в-в в потоке путем измерения электрич. сопротивления между электродами проточной измерительной ячейки применен неуравновешенный мост К-2 с милливольтметром в качестве измерителя. Проточная измерительная ячейка — отрезок молокопровода с вмонтированным датчиком. Разработана схема комплексного автоматич. контроля и регулирования процесса выпаривания влаги при про-ве сгущенного молока с сахаром. Погрешность определения содержания сухих в-в $< \pm 1\%$. Г. Н.

65888. **Факторы, обусловливающие стойкость сухого молока. Пияновский** (Czymniki trwałości proszku mlecznego w swietle najnowszych badan. Pijanowski Eugeniusz), Roczn. nauk rolniczych, 1954, B68, № 3, 337—368 (польск.)

65889. **Химический анализ мороженого. Паэс-Пумар-Мольер** (Contribución al estudio quimico de los helados. Paez-Pumar Moller Graciela), Rev. sanidad y asist. social, 1956, 21, № 3—4, 137—153 (исп.)

Приведены классификация мороженого и выдержки из стандартов на мороженое, действующих в США, Аргентине, Бразилии, Уругвае, Чили и Венесуэле. Изложены результаты анализов мороженого на кислотность, pH, содержание сухих в-в, влаги, жиров, белка, сахаров, золы, с указанием методов исследования.

Г. Логинова

65890. **Об обработке сливок на фермах. Арман** (Réflexions sur le traitement des crémes fermières. Arman G.), Techn. lait., 1957, 13, № 227, 13, 15—16, 21—23, 25, 27, 29 (франц.)

Причины низкого качества масла, вырабатываемого во Франции, зависят от плохого качества сборных сливок, которые собирают на фермах малыми порциями, хранят в ржавых бидонах и зачастую смешивают с прокисшими. Рассмотрено влияние на качество вырабатываемого масла процессов раскисления, пастеризации, созревания и сквашивания сливок чистыми культурами. Приведены данные о содержании диацетила в закваске, сливках и масле и даны рекомендации, обеспечивающие повышение его содержания в масле. Обсуждено влияние на стойкость масла промывки и длительного хранения. А. Годель

65891. **Пределы колебаний констант молочного жира. Куздзаль-Савуа** (Les limites de variation des indices de la matière grasse du beurre. Kuzdzal-Savoie Simonne), Ann. falsific. et fraudes, 1956, 49, № 575, 452—458 (франц.)

Исследованы йодное число (ЙЧ), число омыления (ЧО), число Рейхерта-Мейссля (ЧР-М) и число Поленске (ЧП) молочного жира в связи с сезонностью и стадией лактации. Исследования, проведенные в ряде районов Франции, и результаты, полученные другими авторами, показали, что принятые во Франции пределы колебаний слишком узки. Сезонные колебания ЙЧ, вместо 26—36, составляют в основном 25—40, а в отдельные периоды лактации 25—50; ЧО, вместо 220—235, колеблется в пределах 220—240; 40% полученных данных ЧМ-Р выше установленного максимума 31,0, в ~ 20% ниже миним. показателя 28; колебания ЧП составляют 1,5—5,5, вместо принятых официально 2—2,5. В. Новикова

65892. **Сезонные изменения йодного числа и числа Рейхерта в молочном жире. Сампатх, Анантакришнан** (Seasonal variations in the Reichert and iodine values of milkfat. Sampath S. R., Anantakrishnan C. P.), Indian J. Dairy Sci., 1956, 9, № 3, 135—141 (англ.)

Исследовано в течение года 186 образцов масла из коровьего молока, 98 образцов масла из молока буйволиц и 116 образцов смешанного масла. Числа Рейхерта за год колебались для этих видов масла соответственно в пределах 20,0—31,9; 23,5—34,4 и 23,5—34,2; йодные числа 20,9—40,7; 21,8—46,3 и 22,2—48,1. Месячные колебания числа Рейхерта и йодного числа статистически существенны. Значительны также различия в числе Рейхерта для коровьего масла и масла из молока буйволиц. Колебания йодных чисел для этих видов масла несущественны. С. Светов

65893. **Улучшение поточного способа производства масла. Сирик В. И.,** Докл. Всес. конференции по молочн. делу. М., Сельхозгиз, 1958, 269—275

65894. **Качество кислосливочного масла в зависимости от микрофлоры. Сооман Х.,** Докл. Всес. конференции по молочн. делу. М., Сельхозгиз, 1958, 292—296

Для определения качества масла необходимо, кроме органолептич. и хим. исследований, применять бактериологич. исследование. Следует определять: общее кол-во зародышей на стандартном агаре (предел 2 млн. зародышей в 1 *г* кислосливочного масла), кол-во протеолитич. микробов на молочном агаре (предел 2000 бактерий на 1 *г*, в пастбищный период 1500 на 1 *г*), кол-во дрожжевых грибков вместе с плесневыми на сусловом агаре и определять эффективность пастеризации по р-ции на пероксидазу. Из резюме автора

65895. **Дрожжи и плесени в масле. Леггатт** (Yeasts and moulds in butter. Leggatt A. G.), Canad. Dairy and Ice Cream J., 1957, 36, № 4, 48, 50 (англ.)

Популярная статья о роли дрожжей и плесеней в масле. Описание способов размножения обоих микроорганизмов, источники их попадания в масло. Эффективные способы ухода за аппаратурой. В. Богданов

65896. **Консистенция плавленого масла. Твердохлеб Г. В.,** Докл. Всес. конференции по молочн. делу. М., Сельхозгиз, 1958, 287—292

Консистенция плавленого масла отличалась от консистенции исходного неплавленого меньшей твердостью, но большей гомогенностью, более тонким распределением воды и меньшим содержанием воздушной фазы. При хранении твердость контрольного и плавленого масла повышалась, квазивязкость и сопротивление резанию оставались меньшими для плавленого масла. Температурный режим хранения и метод плавления существенно не влияли на изменение консистенции масла. Можно говорить лишь о тенденции к меньшей твердости плавленого масла, приготовленного непрерывнопоточным способом. Из резюме автора

65897. **Сыроделие. Капстик** (Cheese-making. Capstick E.), Dairy Inds, 1957, 22, № 4, 328—331 (англ.)

Обзор развития сыроделия в Англии за последние 20 лет. Использование молока для произ-ва сыра удвоилось и достигло 1 млн. *т* в год. Улучшилось качество, усовершенствованы и ускорены методы про-ва и созревания сыров, особенно сыра чеддер. Отмечено широкое применение новой прогрессивной технологии и оборудования: заквашивание молока чистыми культурами активных штаммов молочнокислых стрептококков, свободных от бактериофагов и не подавляющих друг друга; применение сырных ванн большой емкости с передвигающейся лопастной мешалкой и прикрепленными к ней сменными ножами для авто-

матич. вымешивания и разрезания сгустка; применение агрегатов конвейерного типа для автоматич. дробления, посолки, перемешивания и охлаждения сырной массы и ее наполнения в составные металлич. сырные формы, выложенные бандажом; опрыскивание форм с сыром горячей водой в прессе вместо погружения в горячую воду сыров, извлеченных из форм; применение механически переворачивающихся стеллажей для сыров; кондиционирование воздуха в сырохранилищах.
М. Бенсон

65898. **Производство сыра в Чехословакии. Запотоцкий** (Cheesemaking in Czechoslovakia. Zapotocky Jiři), Dairy Engng, 1958, **75**, № 5, 143-144 (англ.)

65899. **Закваски для сыра. Крофорд** (Cheese cultures, past, present and future. Crawford Robert J. M.), J. Soc. Dairy Technol., 1958, **11**, № 1, 23—29 (англ.)

Популярная статья об истории применения заквасок в сыроделии. Роль чистых молочнокислых бактерий в процессе созревания сыров и состав микрофлоры заквасок. Виды заквасок, которыми снабжаются сыродельные з-ды, методы их приготовления и контроля. Причины часто наблюдающегося ослабления заквасок (бактериофаг и антибиотики). Отмечено, что в будущем должно найти широкое применение непосредственное внесение сухих заквасок в молоко перед его переработкой в сыр (без предварительного перевода сухой закваски в активное состояние). Библ. 12 назв.
В. Богданов

65900. **Методика получения пропионовокислой бактериальной закваски. Ерзинкян Л. А.**, Микробиологиакан жоговацу. Айкакан ССР Гитутюннери Академиа, Микробиол. сб. АН АрмССР, 1958, вып. 9, 185—212 (рез. арм.)

Установлено, что пропионовокислые бактерии (ПБ) играют важную роль в созревании крупных сыров. При произ-ве сыра из пастеризованного молока для нормального его созревания необходимо применять ПБ вместе с чистыми культурами молочнокислых бактерий. Применение ПБ полезно, когда сыры из сырого молока получаются без характерного вкуса и аромата. Из эмментальских сыров средней зрелости можно получать высокоактивные обогащенные культуры ПБ, не содержащие микроорганизмов, вредных для произ-ва. Обогащенная культура (закваска) ПБ полностью заменяет закваску из чистых культур ПБ.
Из резюме автора

65901. **Волокнистая структура сырного сгустка. Кинг, Чулак** (Fibrous structure in cheese curd. King N., Czulak J.), Nature, 1958, **181**, № 4602, 113—114 (англ.)

Некоторая растекаемость сырного пласта после чеддеризации объясняется волокнистой структурой пласта. Пласт, приготовленный с применением устройства, предложенного Чулаком и Хаммондом (РЖХим, 1558, 1970), имеет более длинные волокна, достигающие при растяжении 50 *см* при толщине до 0,1 μ. Волокнистая структура подтверждается микроскопич. анализами.
Г. Титов

65902. **О технической классификации сыров. Геро** (Pour une classification technique des fromages. Guerault Antoine M.), Technicien lait, 1956, **8**, № 113, 3—5 (франц.)

Предложена классификация сыров по хим. составу, пользуясь которой легко определить принадлежность того или иного существующего или вновь предложенного сыра к определенной категории. Сыры характеризуются степенью их «деминерализации» (ДМ) (или кол-вом Са, отошедшего в сыворотку) и степенью распада лактозы (РЛ). Существующие особенности внутренней структуры и внешнего вида сыров являются логич. следствием этих критериев. Согласно приведенным автором примерам сыры можно разбить на 6 групп по этим показателям: свежие — ДМ значительная, РЛ — миним.; мягкие (камамбер) — ДМ значительная, РЛ слабый; новые — ДМ и РЛ средние; портсалют — ДМ слабая, РЛ довольно сильный; эдамский — ДМ слабая, РЛ средний; эмментальский — ДМ слабая, РЛ максим.
А. Годель

65903. **Опыты с новым методом выемки эмментальских сыров. Копп** (Versuche mit einer neuen Ausziehmethode beim Emmentalerkäse. Kopp E.), Schweiz. Milchzeitung, 1956, **82**, № 96, 656—657 (нем.)

Сделана попытка предотвратить образование пустот при прессовании сырного зерна в сыворотке путем применения спец. форм из алюминия. Форма представляет собой цилиндр, снабженный с одной стороны шарниром, с другой — двойным запором, подобно формы для сыра тильзит, но большего размера и без сточного отверстия. Установлено, что при прессовании в сыворотке имеет место легкое подсушивание сырной массы. Уплотнение зерна со стороны подпорок было во всех случаях лучше, чем при обычной выемке.
В. Фавстова

65904. **Продолжительность посолки ярославского сыра. Розанов А., Алексеев В.**, Молочн. пром-сть, 1958, № 5, 45

Рекомендуют производить посолку сыра с влажностью после прессования 42—44% в течение 2—3 суток, а с влажностью < 42% в течение 3—4 суток.
Г. Н.

65905. **Фракции микрокристаллического воска в качестве покрытий для сыров. Дейбель** (Fraktionen mikrokristalliner Wachse als Käseüberzüge. Deibel F.-U.), Fette, Seifen Anstrichmittel, 1956, **58**, № 8, 639—640 (нем.)

Исследованы различные микрокристаллич. воска (МВ) на гибкость, точку отвердевания, содержание масла, пенетрацию и вязкость для определения их пригодности для покрытия сыров. МВ образуют пленку тонкокристаллич. строения, очень гибкую, не дающую на поверхности сыра вздутий (пузырьков), что препятствует проникновению воздуха, содержащего споры, лучше, чем пленка макрокристаллич. структуры (парафиновая). Пленка из МВ не образует тонких волосяных трещин от изменения объема или формы сыра. Добавки парафина к воскам могут быть только небольшими. Более высокая вязкость МВ обусловливает возможность получения прочной пленки при автоматич. или ручном погружении сыра при парафинировании в более короткое время. Пленки из МВ устойчивы к длительному воздействию высоких т-р.
А. Титов

65906. **Бактериологический контроль в сыроварении. Павлица** (Kontrola bakteriologiczna w serowarstwie. Pawlica Władysław), Przegl. mleczarski, 1958, **6**, № 4, 15—16 (польск.)

65907. **Над чем работает Институт молочной промышленности в 1958 г. Дьяченко П.**, Молочн. пром-сть, 1958, № 5, 38—40

65908. **Работа Института маслодельной и сыродельной промышленности в 1958 году. Крашенинин П., Климовский И.**, Молочн. пром-сть, 1958, № 5, 35—38

65909. **О терминологии в молочном деле. Кугенев П. В.**, Докл. Всес. конференции по молочн. делу. М., Сельхозгиз, 1958, 393—396

Предлагается унифицировать терминологию, в частности пользоваться терминами: «обрат» (сепарированное молоко), «снятое молоко» (лишенное части жира путем снятия с поверхности после отстоя), «стандартизация» (а не «нормализация» или «смешение»), «свертывание» (получение сгустка в сыроделии), «сы-

чужный порошок», а также «фермент сычуга», «химозин» (или «порошок пепсина», «р-р пепсина» «фермент пепсина»), «сквашивание» (при помощи молочной к-ты, продуцируемой микроорганизмами, или другой к-ты), «чистая бактериальная культура» (выпущенная бактериологич. лабораториями), «материнская закваска» (чистая культура после начального оживления), «первичная закваска чистых культур» (полученная из материнской закваски), «вторичная закваска чистых культур» (после следующей пересадки), «рабочая закваска чистых культур» (после третьей пересадки), «пересадка» (активирование чистой культуры), «абсолютный выход» (кол-во молока затраченного на 1 *кг* продукта), «относительный выход» (кол-во продукта из 100 *кг* молока). Г. Н.

65910. **Роль температуры в молочной промышленности. Верма** (The role of temperature in the dairy industry. Verma Satish), Indian Dairyman, 1958, 10, № 3, 75—77 (англ.)

65911. **Перспективы потребления молочных продуктов. Джозефсон, Дон, Паттон** (Future utilization of dairy products. Josephson D. V., Doan F. J., Patton Stuart), J. Dairy Sci., 1958, **41**, № 2, 335—339 (англ.)

65912. **Пахта — отход молочной промышленности (Характеристика и использование). Залевская** (Maślanka — produkt uboczny w mleczarstwie (Charakterystyka i zastosowanie). Zalewska Alicja), Przegl. mleczarski, 1958, **6**, № 4, 21—22 (польск.)

65913. **О типовых проектах городских молочных заводов. Багмут С., Поляченко И.,** Молочн. пром-сть, 1958, № 5, 31—34

65914. **Вентиляция на молочных заводах. Хельстрём** (Mejeriventilation. Hellström Bror), Svenska mejeritidn., 1958, **50**, № 17, 233—236, 239—240 (шведск.)

65915. **О санитарной инспекции при переработке птицы. Аткинсон** (Official poultry inspection — public-health viewpoint. Atkinson Joe W.), Veterin. Med., 1957, **52**, № 4, 169—174 (англ.)

Отмечена необходимость санитарной инспекции при переработке птицы в производственных условиях для уменьшения опасности заражения человека различными болезнями через птицу, уменьшения возможности заражения птицы друг от друга в процессе ее переработки для гарантии получения потребителем доброкачественного, хорошо обработанного продукта, соответствующего стандарту, а также уменьшения производственных потерь. Инспектор должен осматривать птицу до убоя, а также каждую тушку птицы сразу после убоя, удаления пера и потрошения. После соответствующей проверки птицы должно быть нанесено клеймо на продукт. В. Крылова

65916. **Охлаждение мяса. Кицука.** Рэйто, Refrigeration, 1957, **32**, № 351, 24—31 (японск.)

История развития холодильного хранения мяса в Японии; основные свойства мяса, хим. состав мяса и его изменение при созревании; условия охлаждения мяса; способы быстрого охлаждения говядины, свинины, баранины; три типа холодильников, применяемых для охлаждения мяса. Чан Сан иль

65917. **Отмирание бактерий на мясе при замораживании. Галик, Тоуфар** (Odumírání bakterií na mase během mražení. Halík J., Toufar J.), Veterin. časop., 1957, **6**, № 6, 521—527 (словацк.; рез. русск., нем., франц., англ.)

Исследование искусственно инфицированного 9 видами микроорганизмов говяжьего мяса, замороженного при —18°, показало, что при хранении в течение 6 недель при этой т-ре общее кол-во живых микроорганизмов снижается и составляет < 1% от их первоначального кол-ва. Наиболее резистентными оказались кокки (*Micrococcus pyogenes* и *Micrococcus epidermidis*), наименее устойчивыми — *Proteus*. Скорость отмирания микроорганизмов на поверхности образцов мяса больше, чем внутри. По резюме авторов

65918. **Как укладывать мороженое мясо. Алексеев П.,** Холодильн. техника, 1958, № 2, 64

В камерах хранения при ⩽ —15° можно укладывать мясо у стен, но устанавливать около них вертикально брусья сечением 0,1 × 0,1 *м* для создания промежутка между стеной и мясом, обеспечивающего нормальную циркуляцию воздуха. При наличии в камере пристенных батарей необходимы отступы от стен на 0,3 *м* и от батарей на 0,4 *м*. Г. Н.

65919. **Исследование качества мороженой свинины при хранении. Висмер-Педерсен, Сивесгор** (Nogle iagttagelser ved holdbarhedsforsøg med frosset svinekød. Wismer-Pedersen J., Sivesgård A.), Kulde, 1957, **11**, № 6, 72—75 (датск.; рез. англ.)

Исследовали изменение качества мороженой свинины и колбас, упакованных в Al-фольгу и парафинированную бумагу при хранении в течение 12 мес. при —10°, —20° и при колебаниях т-ры в пределах от —10° до —25°. Половина образцов была от свиней, откормленных на молоке и ячмене, другая от свиней, откормленных на пищевых отходах. Исследования производили через 1 неделю, 3,6, 9 и 12 мес. хранения. Приведены весовые потери при замораживании оттаивании и жарении мяса. Установлено, что вид откорма является основным фактором, влияющим на качество мяса. Т-ра хранения не оказывает заметного влияния, но лучшее качество отмечено у образцов, хранившихся при —20°. Упаковка в Al-фольгу предохраняет мясо от ожогов при замораживании и уменьшает потери в весе при хранении по сравнению с упаковкой в парафинированную бумагу. В. Крылова

65920. **Характеристика стерилизованных облучением мясных продуктов после длительного холодильного хранения. Керн, Эрбейн, Чарнецкий** (Characteristics of electron-irradiated meats stored at refrigerator temperatures. Kirn J. F., Urbain W. M., Czarznecki H. J.), Food Technol., 1956, **10**, № 12, 601—603 (англ.)

Мясо разных видов животных и приготовленные из него продукты после герметич. упаковки в жестяные и алюминиевые банки облучали потоком электронов при дозах 1,45 и 2 млн. ф. э. р. В качестве источника лучей применяли генератор электронов «Капацитрон», работающий на напряжении 2 млн. *в*. Облучение мороженых продуктов проводили при —29°, охлажденных при 1°, после чего продукты хранили до 5 лет при 7°. Органолептич. испытания в процессе хранения показали, что все виды мяса имели специфич. неприятный привкус, обусловленный облучением, а продукты из говяжьего мяса, кроме того, очень горький вкус. В период между 10 и 30 днями после облучения вкус и цвет продуктов несколько улучшались, но при дальнейшем хранении улучшений не отмечалось. Зависимости между горьким вкусом, содержанием свободных жирных к-т и перекисными числами не установлено. У куриного мяса, баранины, свежей свинины и бекона специфич. привкус наблюдался в меньшей степени. Продукты, подвергавшиеся перед облучением тепловой обработке, обладали после длительного хранения относительно лучшим вкусом. Г. Любовский

65921. **Применение антибиотиков для увеличения продолжительности хранения куриных тушек. Эрс, Уокер, Фанелли, Кинг, Томас** (Use of antibiotics in prolonging storage life of dressed chicken. Ayres John C., Walker Homer W., Fanelli Mary Jeanne, King Albert W., Thomas

Fred), Food Technol., 1956, **10**, № 11, 563—568 (англ.)

Исследовались замедляющее действие антибиотиков (А): хлортетрациклина (I), окситетрациклина (II), тетрациклина, стрептомицина, неомицина, микостатина, аэроспорина, А—5288 (Ледерле), аскозина и римоцидина на рост микрофлоры куриных тушек. Тушки весом 0,9—1,8 *кг* выдерживали в течение 2 час. в водн. р-ре А при ~1,7°, затем упаковывали в полиэтиленовые пакеты и хранили при ~4,4°. При миним. конц-иях (3 и 10 *мг/л*) наилучшие результаты давал I, затем II, остальные А оказались мало эффективными. Конц-ия I на коже тушек после извлечения их из р-ра быстро убывала, но малые кол-ва I сохранялись более 21 дня. Кол-во воды, поглощенной за время пребывания в р-ре, составляло 7,8% к весу тушек. К моменту появления постороннего запаха и слизи 90—95%, обнаруженной на тушках микрофлоры, относилось к типу *Pseudomonas — Achromobacter*. В тушках, обработанных I, отмечено значительное развитие дрожжей и наблюдалась тенденция к уменьшению кол-ва палочек кишечной группы, микрококков и хромогенов в процессе хранения. А—5288 и римоцидин эффективно задерживали рост дрожжей, но почти не оказывали влияния на общее развитие микрофлоры. Высказано предположение о возможности создания комбинации А, препятствующей росту бактерий и грибов. Г. Любовский

65922. **Мясо, высушенное в замороженном состоянии (методом сублимации). III. Неокислительная порча говядины, обезвоженной сушкой с предварительным замораживанием. Риджьер, Таппел** (Freeze-dried meat. III. Non-oxidative deterioration of freeze-dried beef. Regier L. W., Tappel A. L.), Food Res., 1956, **21**, № 6, 630—639 (англ.)

Исследованы важнейшие физ. и хим. изменения, происходящие в говяжьем мясе, обезвоженном методом сублимации при длительном его хранении в атмосфере N_2 и условиях регулируемой т-ры и влажности. Куски толщиной ~25 *мм*, вырезанные из двуглавой мышцы бедра крупного рогатого скота, сушили в сублимационном шкафу при т-ре плит 40° и давл. 0,1 *мм*. Во всех опытах, кроме определений флуоресценции и цвета, высушенную говядину тонко измельчали, увлажняли до получения требуемой влажности и хранили в банке с завинчивающейся крышкой после 3-кратного вакуумирования с последующим заполнением N_2 при различных т-рах. Установлено увеличение восстанавливающих соединений; повышение флуоресценции; уменьшение свободных аминогрупп, общего растворимого белкового и небелкового азота; уменьшились растворимость гематина, переваривающая способность папаина, содержание свободной глюкозы и маннозы; снизилась способность мяса к восстановлению первоначальной влажности; цвет изменился от светло-розового до коричневого и желто-коричневого. Установлено, что главной и, по-видимому, единственной р-цией неокислительной порчи является потемнение в результате взаимодействия активных карбонильных и аминных групп. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 56456. Г. Любовский

65923. **Насос для шприцевания копченых изделий. Галущенко В.**, Мясная индустрия СССР, 1957, № 1, 54

Краткое описание реконструированного плунжерного насоса, примененного на Винницком мясокомбинате для шприцевания рассолом копченостей. В. Д.

65924. **Использование свинины на Московском мясокомбинате. Алексеев Н.**, Мясная индустрия СССР, 1957, № 1, 10—11

Изложены мероприятия, проведенные на Московском мясокомбинате, по расширению использования свинины для выработки колбасно-кулинарных изделий. Разработаны новые рецептуры свиной вареной колбасы высшего, первого и второго сортов, свиных сосисок и свиных сарделек, диэтич. докторской колбасы, содержащей большое кол-во свинины. Для увеличения выпуска полуфабриката — свиного рагу — используются шейка, грудинка, позвоночник, хвостовая вырубка и другие части свиной туши. Оснащение колбасных з-дов пароварочными камерами позволило увеличить выработку буженины, карбонатов, корейки и грудинки. Для повышения качества (придания некоторой остроты) буженину и карбонат стали покрывать сладким красным перцем. Рационализирована вытопка жира из свиной шкурки в связи с чем его выход первым сортом увеличился до 15—18% от веса шкурки. В. Долговский

65925. **Техника бактериологического исследования мясопродуктов и специй. Коретти** (Ein Beitrag zur Technik der bakteriologischen Untersuchung von Fleischwaren und deren Zutaten. Coretti K.), Fleischwirtschaft, 1957, **9**, № 1, 36—37 (нем.)

Описана методика бактериологич. исследований мясопродуктов и специй. Для получения наиболее точных результатов необходимо тонкое измельчение пробы и перемешивание до образования гомог. массы при помощи гомогенизатора с вращающимся конич. шпинделем. Скорость вращения шпинделя с ножами 20 000—40 000 об/мин. Обработка пробы 3 мин. Соотношение кол-ва микроорганизмов, определяемых обычным методом, при вращении ножей со скоростью 20 000 об/мин и при гомогенизации со скоростью 40 000 об/мин в течение 3 мин. составляет соответственно 1 : 1,08 : 1,33. И. Шахунянц

65926. **Анализ колбас. Гус** (The analysis of sausages. Goose P. G.), Feed, 1956, **25**, № 302, 408—411, 430 (англ.)

Указано, что по проекту государственного стандарта (Англия) общее содержание мяса (обезжиренная мышечная ткань + жир) должно быть не менее 65% в свиных колбасах и 50% в говяжьих. Описаны определение жира по методу Сокслета и общего азота по видоизмененному методу Кьельдаля. Для упрощения расчетов предлагается для анализов брать навески по 4 *г* и процентное содержание жира, влаги азота, белка, обезжиренного мяса находить по таблицам, которые приводятся. Г. Любовский

65927. **Прогресс в производстве мясных консервов. Юль** (Fortschritte in der Herstellung von Fleischkonserven. Jul Mogens), Fleischwirtschaft, 1958, **10**, № 1, 11—15 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обзорная статья о требованиях к состоянию животных перед убоем, о методах предубойного оглушения скота, перспективах развития произ-ва мясных консервов, применении полифосфатов в произ-ве консервов, электростатич. копчении, различных методах тепловой стерилизации, асептич. консервировании, о питательной ценности консервов и условиях их хранения, а также о применении радиоактивного облучения для стерилизации или пастеризации мясных консервов. Библ. 28 назв. А. Манербергер

65928. **Консервы из измельченного мяса. Курко В.**, Мясная индустрия СССР, 1957, № 1, 23—26

Основными недостатками фаршевых консервов являются большое выделение бульона (10—20% к весу фарша), изменение внешнего вида, вкуса и консистенции фарша. Изложены результаты работ, проведенных ВНИИМП, Ин-том питания, Московским технологич. ин-том мясной и молочной пром-сти и отдельными специалистами, по увеличению влагоудерживающих свойств мясного фарша при нагревании. Хорошие результаты получены при добавлении к фаршу из равных частей говядины и свинины до 10%

свиной шкурки. Нитрит, соль, и другие компоненты вводят при измельчении мяса. При этом исключается предварительный посол мяса, что позволяет организовать произ-во фаршевых консервов только в консервном цехе. Наиболее рациональным способом консервирования рубленого мяса признано изготовление консервов в виде кулинарного фарша из вареного или обжаренного мяса с добавлением связующего ингредиента (пищевой альбумин); при укладке в банки фарш следует подпрессовывать. В. Долговский

65929. **Технология производства мясных консервов с крупой. Б а р м а ш А.,** Мясная индустрия СССР, 1957, № 1, 26—29

Рассмотрены достоинства и недостатки технологии произ-ва мясных консервов с крупой: «мясо тушеное с кашей», «говядина отварная с кашей» и «рис с мясным фаршем». Эксперим. работами, проведенными на Курганском мясоконсервном комбинате, установлено, что в консервах «мясо тушеное с кашей» крупа, находящаяся у стенок банки и возле кусков мяса, чрезмерно набухает, а остальная ее часть остается недостаточно разваренной. При изготовлении консервов «говядина отварная с кашей» вначале производят бланшировку мяса, нарезанного на куски, весом по 50—70 *г*, а затем варку каши в бульоне от бланшировки мяса, что усложняет технологич. процесс. Недостатками технологии произ-ва консервов «рис с мясным фаршем» являются: значительные потери отвара риса при его бланшировке и промывке; необходимость взвешивания риса до и после бланшировки; избыточное содержание воды в каше и неоднородность ее распределения; трудоемкость операций по жиловке и бланшировке мяса. Рекомендуется новая универсальная технология произ-ва мясных консервов с крупой. Все составные части консервов (мясо, измельченное на волчке через решетку с отверстиями диам. 12—15 *мм*, крупа в сыром виде) перемешивают в мешалке и подают на расфасовку. При этом исключается предварительная тепловая обработка сырья и связанные с ней затраты и потери, улучшаются санитарные условия произ-ва и качество консервов. В. Долговский

65930. **Применение антибиотиков для выделения патогенных бактерий из мясных продуктов. Х о м у т о в а К. В.,** Информ. бюл. Моск. н.-и. ин-т санитарии и гигиены, 1957, № 9, 43—46

Испытано действие различных антибиотиков (А) прибавлением их к обычным питательным средам. Установлено, что питательные среды с А значительно увеличивают высеваемость патогенных бактерий из пищевых продуктов. Наилучшие результаты по высеваемости бактерий Гертнера и мышиного тифа дает стрептомицин в дозе 6—10 ед. в комбинации с 75—100 *гм* грамицидина в 1 *мл* среды Эндо или Левина. При отсутствии грамицидина можно применять только стрептомицин в дозе 10 ед. в 1 *мл* среды Эндо или Левина. А. Вавилова

65931. **Разработка шкалы балльной оценки жесткости и нежности говядины. Р а ф ф е н с п е р г е р, П е р и а м, В у д** (Development of a scale for grading toughness-tenderness in beef. R a f f e n s p e r g e r Elsie L., P e r y a m David R., W o o d Kenneth R.), Food Technol., 1956, **10**, № 12, 627—630 (англ.)

Проведен сравнительный анализ балльных оценок при органолептич. испытаниях с применением нескольких типов шкал. Наилучшие результаты дала 2-полюсная 8-ступенчатая шкала жесткости — нежности без нейтр. оценки. Приведены кривые распределения результатов испытаний для разных шкал. Библ. 6 назв. Г. Л.

65932. **Определение нитратов в мясе и мясных продуктах. К л е й н** (Stanovení dusičnanů v masném průmyslu. K l e i n Stanislav), Průmysl potravin, 1958, 9, № 2, 110—111 (чешск.)

Описанный способ основан на нитровании 2,4-ксиленола-1 с отгонкой образующегося нитроксиленола в щел. среду, где образуется окрашенная в желтый цвет соль, пригодная для колориметрич. определения при 4300 А. Преимущества способа: окрашивание происходит вне реакционной смеси; присутствие органич. в-в, а также хлоридов и нитратов не влияет на точность определения. Способ достаточно надежен и точен; применяется для анализа мяса, мясных продуктов, рассолов и т. д. Э. Тукачинская

65933. **Гигиеническая характеристика Ростовского мясокомбината и мероприятия по упорядочению некоторых гигиенических показателей (воздух, почва, личная гигиена). Г у с а т и н с к и й Н. А.,** Тр. Отчетн. научн. конференции (Ростовск.-н/Д. мед. ин-т) за 1956 г. Ростов-на-Дону, 1957, 239—242

Обследование Ростовского мясокомбината выявило его неудовлетворительно санитарное состояние: из-за недостаточной пропускной способности скотобазы скот теряет в весе, в цехах мало света, воздух загрязнен аммиаком, сероводородом, летом аминами. Сточные воды, содержащие большое кол-во жиров, сильно загрязняют почву. Предложено: организовать планомерное поступление скота для убоя, переоборудовать базы для скота, санитарную бойню, цеха, канализацию, провести газ, улучшить вентиляцию, организовать очистку воздуха перед выбросом его в атмосферу, оборудовать санпропускники в цехах, прачечную, обеспечить рабочих спецодеждой и др. Т. Бржевская

65934. **Цвет яичного желтка. М о р р и с** (Egg yolk colour. M o r r i s R. H.), Egg Fowl, 1957, 10, № 6, 8—9, 11 (англ.)

Цвет яичного желтка определяется составом корма птиц. Предпочитаемый потребителем ярко-желтый цвет желтка зависит от наличия в корме ксантофилла, которым богаты зеленые корма, кукуруза восковой спелости, мука из люцерны. Подбором соответствующих кормов можно в течение всего сезона носки иметь яйца с желтком желательного оттенка. С точки зрения питательности и содержания витаминов ярко-желтые и бледные желтки равноценны. С. Светов

65935. **Витамины в технологии яиц. Б л а т н а, Ф р а г н е р, К р у м п г а н з л о в а** (Vitaminy v technologii vajec. B l a t t n á J., F r a g n e r J., K r u m p h a n z l o v á J.), Průmysl potravin, 1957, 8, № 6, 287—289 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Изучено влияние различных методов хранения яиц на содержание витаминов, в частности рибофлавина, аксерофтола и их провитаминов. Установлено, что нет существенной разницы между отдельными способами хранения по этим показателям. Лучшим способом хранения оказалось известкование яиц; при длительном холодильном хранении потери аксерофтола увеличиваются в результате окисления кислородом воздуха, проникающего через поры скорлупы. Замораживание яиц уменьшает эти потери. Наибольшие потери рибофлавина происходят при разбивании яиц при дневном освещении и свободном доступе кислорода воздуха. Из резюме авторов

65936. **Порча рыбы на траулерах. 4. Влияние удаления жабер на скорость порчи. К а с т е л л, Г р и н о у** (Spoilage of fish in the vessels at sea: 4. Effect of removal of gills on rate of spoilage. C a s t e l l C. H., G r e e n o u g h Maxine F.), J. Fish. Res. Board Canada, 1956, **13**, № 3, 291—296 (англ.)

Проверена целесообразность удаления жабер (Ж) при потрошении рыбы на траулерах для повышения ее стойкости при хранении во льду в течение 12 дней. При хранении рыбы с неудаленными Ж, последние на 3—4-й день обесцвечивались и выделяли слизь,

на 5—6-й день появлялись явные признаки порчи, на 7-й день наблюдалось полное загнивание. В рыбе с удаленными Ж изменение запаха под жаберными крышками отмечалось значительно медленнее. Филе, из рыбы с удаленными и с неудаленными Ж, не отличались при хранении по цвету, запаху, консистенции, а также по содержанию триметиламина. Проникновение продуктов разложения тканей с поверхности кожи или из брюшной полости в мясо рыбы протекает значительно интенсивней, чем из Ж, вследствие незначительного соприкосновения последних с мышцами. Удаление Ж улучшает запах и внешний вид целой рыбы, но не отражается на качестве мяса. При разделке рыбы на траулерах для приготовления филе удаление Ж нецелесообразно. Часть 3 см. РЖХим, 1957, 76052. А. Юдицкая

65937. Хранение замороженного рыбного филе после облучения ультрафиолетовыми лучами. Монцини, Боталла (Comportamento dei filetti di pesce refrigerati dopo irradiazione con luce ultravioletta. Monzini Andrea, Botalla Giuseppina), Ann. sperim. agrar., 1956, 10, № 5, 1447—1455 (итал.; рез. англ.)

Замороженное филе облучали лампой УФ-света с длиной волны 2536 А мощностью 100 *вт* на расстоянии 20 *см* в течение 1 или 2 час., а затем хранили в целлофане при 1°. Во время хранения определяли органолептич. показатели качества филе, pH, летучие азотистые основания, $(CH_3)_3N$, NH_3 и перекисное число жира. Установлено, что после облучения замедляется появление кислого запаха и запаха NH_3; в течение 10 дней хранения pH возрастает с 6,7 до 7,7, кол-во летучих азотистых оснований с 8,4 до 65,7 *мг%*, $(CH_3)_3N$ с 13,5 до 192 *мг%* и NH_3 с 6,4 до 20,0 *мг%*; перекисное число жира при 15-мин. облучении возрастает с 14 до 87,2 и затем резко падает до нуля при увеличении времени облучения до 45 мин. С. Елманов

65938. Изучение стойкости рыбы, обработанной ауреомицином. Тамото, Минагава (Tamoto Kaoru, Minagawa Hidekame), Хокусуйси гэппо, 1958, 15, № 2, 92—101 (японск.)

65939. Изучение процесса посола сельди из северной части Охотского моря. Уно, Накамура, Танака (Uno Tsutomu, Nakamura Masayoshi, Tanaka Shu), Хокусуйси гэппо, 1958, 15, № 1, 22—26 (японск.)

65940. Химические изменения в рыбе при посоле. 1. Посол *Xiphias gladius*. Йосихара, Номура (Yoshihara Tomokichi, Nomura Yoshio), Нихон суйсан гаккайси, Bull. Japan. Soc. Scient. Fish., 1956, 22, № 7, 429—432 (японск.; рез. англ.)

На основании эксперим. данных составлена триангулярная диаграмма зависимости между содержанием воды, соли и свободного от соли сухого остатка в мясе рыбы во время посола при т-рах —3° и 30°. Из резюме авторов

65941. Новый метод копчения рыбы в аппарате IMC. Лангбалле (Forsøk med den nye IMC-sardinkoker («Flash Type») for fremstilling av røkt vare. Langballe R.), Tidsskr. hermetikind., 1956, 42, № 8, 327—330 (норв.)

Описание метода горячего копчения рыбы, уложенной в консервные банки, для приготовления сардин в аппарате фирмы International Machinery Corporation S/A в Бельгии. Работа аппарата полностью автоматизирована, включая контроль за режимом копчения. Обеспечивается получение продукта требуемой однородной консистенции, повышаются вкусовые свойства и внешний вид рыбы, исключается лом, имевший место при укладке копченой рыбы в банки после снятия ее с коптильных рам, экономится масло для заливки рыбы в банке. Л. Кондратьева

65942. Применение цельноштампованных банок из лакированной черной жести в производстве рыбных консервов. Алексеев М. Д., Пархомовская А. Д., Шумахер С. О., Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1958, № 4, 3—6

В 1955 г. выпущена первая опытная партия консервов в цельноштампованных банках из лакированной черной жести, соответствовавшей ЧМТУ 3418-53 (покрытой пищевым кислотостойким лаком № 71). После 2-летнего хранения консервы «Треска жареная в масле» содержали 2,9 *мг%* солей железа (после 6 месяцев 1,7 *мг%*, после 12 месяцев 2,0 *мг%*), а «Треска жареная в томатном соусе» после 2-летнего хранения 8,4 *мг%* (после 6 месяцев 3,4 *мг%*, после 12 месяцев 7,5 *мг%*). Вкусовые качества консервов и лаковое покрытие банок оставались в удовлетворительном состоянии. В мае 1957 г. изготовлена партия консервов в банках из лакированной жести с дополнительным лакированием их теми же лаками (№ 71 гр. или № 18353). Через 6 месяцев вкус консервов и состояние лакового покрытия остались без изменения, консервы «Треска жареная в масле» содержали ≤2,5 *мг%* солей Fe, а «Треска жареная в томате» 5 *мг%*. Линия для произ-ва цельноштампованных банок из белой жести фирмы «Нагема» пригодна для произ-ва банок из черной лакированной жести. Г. Новоселова

65943. Новые немецкие траулеры-заводы с кормовым тралением. Кузнецов С. Н., Рыбн. х-во, 1958, № 2, 79—81

65944. Рыбные заводы Перу.— (Peru's fishery plant — its character, costs, labor, and methods.—), Pacif. Fisherman, 1957, 55, № 12, 55, 57, 59—60, 62, 64—65 (англ.)

Дан подробный анализ рыбообрабатывающей пром-сти Перу с характеристикой категорий предприятий, организации произ-ва, санитарного состояния, оборудования. Рассмотрены методы работы консервных и утилизационных з-дов, холодильников и з-дов по переработке китового мяса. А. Юдицкая

65945. Изучение механизма образования веществ, обусловливающих аромат черного чая. Часть II. Определение летучих карбонильных соединений в черном чае. Накабаяси (Nakabayashi Toshio), Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1956, 30, № 10, 641—644 (японск.) Часть I см. РЖХим, 1957, 43302. А. В.

65946. Новые направления в производстве чая. Бияни (Modern trends in manufacture of tea. Biyani B. C.), Assam Rev. and Tea News, 1958, 46, № 12, 881—884 (англ.)

65947. Основность экстракта зеленого чая. Йокояма (Yokoyama Masami), Эйё то сёкурё, J. Japan Soc. Food and Nutrition, 1956, 9, № 4, 29—30 (японск.)

65948. Индийский чай. Бхаттачария (A cup of Indian tea. Bhattacharyya S. K.), Assam Rev. and Tea News, 1958, 46, № 12, 899, 901—905 (англ.)

65949. Новая технология производства черного чая и ее научные основы. Бокучава М. А., Чаиса да субтропикул културата срулиад сакавширо самецниероквлевити институтис биулетени, 1957, № 3, 92—99 (груз.), Бюл. Всес. н.-и. ин-та чая и субтроп. культур, 1957, № 3, 92—102 (русск., рез. англ.)

65950. Изменения катехинов при производстве чая. Джемухадзе К. М., Чаиса да субтропикул културата срулиад сакавширо самецниероквлевити институтис биулетени, 1957, № 3, 119—127 (груз.); Бюл. Всес. н.-и. ин-та чая и субтроп. культур, 1957, № 3, 122—130 (русск.)

65951. К вопросу формирования окраски табачного листа. Юнышев В. К., Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1958, вып. 19, 7—22

Установлено, что для колич. определения полифенольных в-в табака метод их учета по редукции фелинговой жидкости не пригоден, так как в процессе автолиза в табаке образуются другие в-ва, восстанавливающие жидкость Фелинга. Показано наличие 2 групп полифенольных в-в — флавоноидов и производных хлорогеновой к-ты. Это дает возможность вести раздельный колич. учет полифенольных в-в табака.
Резюме автора

65952. К вопросу формирования окраски табачных листьев во время сушки. Асмаев П. Г., Юнышев В. К., Изв. высш. учебн. заведений. Пищ. технол., 1958, № 1, 59—64

Установлено, что кол-во неокисленных полифенолов закономерно снижается по мере сушки табачных листьев. Красящие в-ва табака делятся на водорастворимые в-ва и извлекаемые р-рами слабых щелочей. Изменение окраски табачных листьев во время сушки, сопровождающееся накоплением оранжевых, красных и коричневых тонов, хорошо коррелирует с увеличением общего кол-ва обратимо-окисленных полифенолов.
Из резюме автора

65953. Исследование теплот смачивания табака. Чеников В. В., Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1958, вып. 19, 41—50

Проведенные исследования водно-физич. свойств табака показывают, что необходим индивидуальный подход к каждому сорту табака при подготовке его к резанию и набивке и что наиболее положительные проявления физич. свойств табака происходят при мягких температурных режимах его обработки.
Из резюме автора

65954. Зависимость термических коэффициентов листового табака от температуры и объемного веса. Стрельников Г. В., Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1958, вып. 19, 51—58

65955. Влияние скорости воздуха на изменение фракционного состава резаного табака в пневматической установке. Пашков В. С., Изв. высш. учебн. заведений. Пищ. технол., 1958, № 1, 72—74

Установлено, что скорость воздуха в трубопроводе сильно влияет на измельчение табака в пневматич. установке. Кол-во мелочи находится в прямой зависимости от скорости воздуха в трубопроводе. Разделение склеек на отдельные волокна должно происходить в спец. узле пневматич. установки или вне ее.
Из резюме автора

65956. Изменение термических коэффициентов тюка и кипы в процессе ферментации. Стрельников Г. В., Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1958, вып. 19, 59—63

Изучены изменения термич. коэф. тюка и кипы табака Трапезонд 93.
Г. Н.

65957. Потери табака в процессе ферментации. Василенко В. М., Изв. высш. учебн. заведений. Пищ. технол., 1958, № 1, 65—71

Для снижения потерь табака необходимо отказаться от 60°-ных режимов ферментации. Результаты, полученные при применении 45°-ного режима на ферментационном з-де краснодарской табачно-ферментационной ф-ки, следует проверить в произ-ве и переходить к пониженным температурным режимам. Временно основными оставить 50°-ные режимы. Следует широко применять влажные режимы для табаков с нормальной влагоемкостью и влажностью ⩽16—17%. Для массивных табаков с влажностью 16—20% такие режимы применять осторожно, учитывая интенсивность влагоотдачи в процессе ферментации.
Из резюме автора

65958. К вопросу об идентификации сахаров в табаке. Асмаев П. Г., Мохначев И. Г., Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1958, вып. 19, 3—6

Исследование папиросных табаков различных ботанич. сортов при помощи радиальной хроматографии показало наличие в них трех сахаров, дающих с пара-анизидиновым проявителем различную окраску. При разделении с добавлением «свидетелей» установлено присутствие глюкозы, фруктозы и сахарозы в табачном сырье, прошедшем сушку или ферментацию. В некоторых табаках сахароза отсутствует. Г. Н.

65959. Исследование консервированного хрена. IX. Влияние материала тары на качество консервированного хрена. Кодзима, Мацусита (Kojima Misao Matsushita Bunichi), Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1957, 35, № 4, 123—128, 11 (японск.; рез. англ.)

Консервированный хрен готовили смешиванием подвергнутых термич. обработке хрена и барды сакэ с сухой горчицей, глицерином, NaCl, $CaCO_3$ и сахаром в таре из различных материалов. Установлено, что васаби-зуке в полиэтиленовых пакетах сохраняется хуже, чем в таре из других материалов. Васаби-зуке в деревянной и бумажной таре лучше сохраняется при застилке дна полиэтиленовой бумагой, чем при застилке целлофаном. Применением нового способа произ-ва стойкость васаби-зуке повышена и он годен к употреблению после хранения в течение 1 месяца. Часть VIII см. РЖХим, 1958, 62772. Из резюме авторов

65960. Потемнение томатного соуса. Кончевская (Zjawisko ciemnienia sosów pomidorowych. Konczewska Anna), Przetwór. owoc.-warz. i koncentr., 1958, 2, № 1, 30—31 (польск.)

Потемнение томатного соуса обусловлено хим. взаимодействием Fe, таннина и O_2. Таннин и полифенолы, содержащиеся в употребляемых приправах, с Fe дают в-ва черного цвета. Главную роль однако играет O_2, так как в бескислородных условиях железо не вступает в р-цию с таннином. Необходимо удаление O_2 путем откачивания воздуха, соблюдение т-ры 85—90° при розливе, пропускание струи пара перед закаткой банок, применение вакуум-укупорки.
З. Фабинский

65961. Цвет соевого соуса. VIII. Реакции, обусловливающие потемнение койи для соевого соуса. 1. Омата, Уэно, Накагава (Omata Shojiro, Ueno Teruo, Nakagawa Yasushi), Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1957, 31, № 11, 822—826 (японск.)

Часть VI, см. РЖХим, 1957, 36417.

65962. Промышленное производство майонеза. Садилек, Орел (Průmyslově vyráběné majonézy. Sadílek Jiří, Orel Vitězslav), Výživa lidu, 1958, 13, № 4, 54—56 (чешск.)

Обзор развития произ-ва майонеза в Чехословакии.
Г. Н.

65963. Пищевые аэрозоли. Готшалл, Гиггард (Pressure dispensed food packaging. Gottschall P. B., Giggard E. D.), Food Technol., 1958, 12, № 1, 8, 10, 12, 14 (англ.)

Для выяснения возможностей расширения ассортимента пищевых продуктов, которые могли бы упаковываться в виде аэрозолей, проведены опыты такой упаковки продуктов различной консистенции для изучения условий, при которых вытесняемый из сосуда поток смеси продукта с газом обладает желательными специфич. для него свойствами (пенистость, скорость течения, степень дисперсности). Найдено, что характер вытесняемой струи зависит от многих факторов, главными из которых являются вязкость продукта и размер отдельных частиц, примененный пропеллент (допускаются CO_2, N_2O, N_2 и их смеси),

давление газов при расфасовке и при наступлении равновесия, заполненность сосуда продуктом, конборе и соотношении этих факторов можно значительно струкция выпускного клапана. При надлежащем подрасширить ассортимент пищевых аэрозолей (соусы, подливки, горчица, сиропы, масла и т. п.). С. Светов

65964. **Экономичные способы испытаний химических добавок в пищевые продукты. Осер** (Economical testing of chemical food additives. Oser Bernard L.), Chem. Process., 1957, 20, № 10, 48—49, 136 (англ.)

Полный цикл испытаний при помощи кормления подопытных животных для определения токсичности или нетоксичности хим. в-в, вводимых в качестве добавок в пищевые продукты (напр., вкусовые ароматизирующие в-ва, красители и т. п.), сложен, длителен и дорог. В некоторых случаях его можно заменить более простыми и дешевыми испытаниями. Приводятся примеры таких методов. С. Светов

65965. **Консерванты, антиоксиданты и антибиотики. Боттомли** (Preservatives, antioxidants and antibiotics. Bottomley R. A.), Food Technol. Austral., 1958, 10, № 2, 63, 65, 67, 69, 71, 73, 75, 77 (англ.)

65966. **Изучение консервантов для пищевых продуктов. LXIII. Изучение алкил-*n*-оксибензоатов в качестве консервантов. (I). Способ получения алкил-*n*-оксибензоатов и их моногалоидных производных. Хираи** (Hirai Kunio), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 12, 1276—1278 (японск.; рез. англ.)

Из *n*-оксибензойной к-ты путем этерификации получали амиловый, гексиловый, гептиловый и октиловый эфиры. Йодированием, бромированием и хлорированием *n*-оксибензойной к-ты получали 3-йодо-, 3-бромо- и 3-хлоро-4-оксибензойные к-ты, а их этерификацией — метиловый, этиловый, пропиловый, бутиловый, амиловый, гексиловый, гептиловый и октиловый эфиры этих к-т. Сообщение LXII см. РЖХим, 1958, 59212. Г. Н.

65967. **Новейшие усовершенствования упаковки. Дей** (Current packing developments. Day Frederick T.), Canning and Packing, 1958, 28, № 328, 10—11 (англ.)

Обзор новых материалов, методов и оборудования для упаковки пищевых продуктов. С. Светов

65968. **Технические усовершенствования в области упаковки пищевых продуктов. Питерсон** (Technical developments in food packaging. Peterson Martin S.), Package Engng, 1957, 2, № 12, 31—34 (англ.)

Обзор патентной и спец. литературы по вопросам способов предохранения упакованных пищевых продуктов (ПП) от окисления, применения пластиков для упаковки ПП, технологич. методов и оборудования для упаковки, испытаний упаковочных материалов, общего направления исследований в области усовершенствований упаковки ПП. С. Светов

65969. **Применение пластических масс для упаковки замороженных пищевых продуктов. Дейвис** (Plastics packaging for frozen food. Davies D. N.), World Refrig., 1958, 9, № 4, 207—208 (англ.)

65970. **Требования к целлофану в связи с увеличением скоростей заверточных машин. Кроуфорд** (Cellophane and high speed packaging machinery. Crawford Andrew W., Jr.), Package Engng, 1957, 2, № 9, 42—47 (англ.)

Рассмотрены повышенные требования к целлофану, вызываемые условиями работы современных высокоскоростных заверточных машин с производительностью до 400 ед. упаковки в 1 мин. С. С.

65971. **Недостатки лакированных консервных банок, изготовляемых в Польше. Кендзерская, Тарасюк** (Wady lakierowanych puszek konserwowych polskiej produkcji. Kędzierska Alicja, Tarasiuk Danuta), Przetwór. owoc.-warz. i koncentr., 1958, 2, № 1, 19—22 (польск.)

Установлено, что качество лакированных консервных банок не отвечает требованиям норм. Основные недостатки: высокая и неравномерная пористость, механич. повреждения поверхности на всех частях банки, недостаточное покрытие лаком на изгибах жести и шве. Необходимо пересмотреть технологию произ-ва банок. З. Фабинский

65972. **Об изменении состава припоя для консервных банок. Шарский** (O zmianę składu lutowia do puszek konserwowych. Szarski Paweł), Przem. spożywczy, 1958, 12, № 1, 11—13 (польск.)

На основании проведенных исследований и литературных данных вместо сплава 63% олова и 37% свинца следует применять 40% олова и 60% свинца. Мероприятие это даст большой экономич. эффект, учитывая дефицитность олова. З. Фабинский

65973. **Изменения запаха и вкуса упакованных пищевых продуктов. Броккингтон** (Taking a «new look» at our odor, flavor transfer problems. Brockington S. F.), Package Engng, 1958, 3, № 1, 27, 29, 30—31, 33—36 (англ.)

Рассмотрены методы исследований, связанных с обнаружением и анализом запахов и привкусов, приобретаемых или теряемых упакованными продуктами. Отмечена важность органолептич. методов исследований, описан один из них. Библ. 64 назв. С. Светов

65974. **Транспортирование в пищевой промышленности. Часть I, II. Молотые и гранулированные продукты. Солтер** (Transfer of materials in the food industry. Part I, II. Powders and granular materials. Salter S. C. M.), Food, 1958, 27, № 318, 85—90, 113; № 319, 131—135 (англ.)

I. Рассмотрены основные подъемно-транспортные устройства внутризаводского транспорта для непрерывного перемещения порошкообразных и зернистых масс, перемещаемых навалом. В соответствии с различными условиями перемещения и родом перемещаемых продуктов дается критич. оценка с изложением последних усовершенствований транспортеров: скребковых, пневматич. самотечных, винтовых, ковшевых элеваторов, нового типа вибрационных конвейеров и питателей, установок для смешивания продуктов. Освещен вопрос о внезаводской перевозке продуктов навалом, описан экономичный способ перевозки в небольших алюминиевых бункерах прямоугольного сечения.

II. Рассмотрен способ гидравлич. транспортирования более крупных твердых продуктов, напр., плодов и овощей. Описано оборудование для перемещения различного рода жидкостей: насосы, трубопроводы и клапаны, приборы для измерения скоростей потока и расхода жидкости, нагревательные устройства, резервуары для временного хранения и указателей уровня жидкостей, цистерны для перевозки жидкостей. С. Светов

65975 К. **Практический курс французского и парижского хлебопечения. Изд. 4-е. Дюфур** (Traité pratique de panification française et parisienne. 4e éd. Dufour Emile. Villeneuve-les-Bordes, Seine-et-Marne, l'auteur, 1957, XXXII, 234 p., ill.) (франц.)

65976 К. **Микробиологический контроль на мясокомбинатах. Богданова Л. И. М.,** Пищепромиздат, 1958, 138 стр., илл., 4 р. 10 к.

65977 П. **Ацилпроизводные полимерной молочной кислоты. Томпсон, Баддемейер** (Acyl lactylic

acid products. Thompson Jerome B., Buddemeyer Bruce D.) [G. J. Patterson Co.]. Пат. США 2789992, 23.04.57

Для улучшения качества хлебо-булочных изделий (в частности, замедления их черствения) предлагается добавлять к тесту в кол-ве 0,5% соединения полимерной молочной к-ты с жирными к-тами, соответствующие ф-ле $RCO(OCHCH_3CO)_nOH$ (RCO — ацил жирной к-ты, содержащий 16—22 атома C, n = 1—8,5), или соли щел. металлов (напр., Ca). Приведены примеры получения указанных соединений (RCO — стеарил или пальмитил), а также результаты опытной выпечки хлеба. См. также РЖХим, 1957, 76090.

А. Емельянов

65978 П. **Способ приготовления пищевых масс, в частности кондитерских, суррогатов какао, кофе с относительно большим содержанием белка и жира.** Кисельницкий (Sposób wytwarzania mas jadalnych, zwlaszcza mas cukierniczych, namiastek kakao, kawy itd. o stosunkowo duzej zawartości. białka i tluszczu. Kisielnicki Bogdan). Польск. пат. 37162, 15.10.55

Обжаренный люпин измельчают, ароматизируют маслами какао, кофе, миндаля, в зависимости от целевого назначения, и смешивают с вкусовыми в-вами, сахаром, мукой.

З. Фабинский

65979 П. **Способ производства сухого картофельного пюре.** Новицкий, Смоленский, Гайдук (Sposób wytwarzania trwałego suszu ziemniaczanego z gotowanych ziemniaków. Nowicki Bogusław, Smolenski Henryk, Hajduk Lucjan) [Skarb Panstwa/Ministerstwo Przemysłu Ronego i Spozywczego-Zarzad Przemysłu Ziemniaczanego]. Польск. пат. 38135, 20.06.56

Очищенный картофель варят, продавливают его через сито, сушат при 40—60° до влажности 45—55%, выдерживают в закрытых сосудах в течение 24 час. при 0—20°, измельчают, сушат при 40—60° до влажности 10%, пропускают через сито (0,4 *мм*). Из полученного порошка после добавления к нему горячей воды и перемешивания в течение 1—3 мин. получается картофельное пюре.

З. Фабинский

65980 П. **Продукты из сыворотки и способ их приготовления.** Энгел (Whey products and method of making same. Engel Emmet R.). Канадск. пат. 513450, 7.06.55

Культура дрожжей, полученная путем сбраживания смеси сахара, сыворотки и дрожжей при 21—32° в течение ⩾ 15 час., вносится в основную массу сыворотки и сахара, в которой процесс брожения продолжается ⩾ 54 дней до появления зеленой окраски, при разделении сброженной массы на жидкую фракцию и осадок, применяемый, после некоторой выдержки, для созревания и ароматизации продукта. Между 20-м и 54-м днем брожения смеси жидкая фракция сгущается вымораживанием из нее воды в течение ~ 4 дней.

В. Новикова

65981 П. **Тара для настаиваемых продуктов.** Родт (Package for beverage infusion material. Rodth Joseph J.) [Sealpak Corp.]. Пат. США 2778739, 22.01.57

Герметическая тара для пищевого продукта (напр., чая или кофе), настаиванием которого получают экстракт, употребляемый в качестве напитка, имеет форму опрокинутого усеченного конуса и закрывается крышкой, примыкающей к флянцу. На дно помещается металлич. диск с приподнятой до соприкосновения с крышкой средней частью его; в ней имеются отверстия, через которые из сосуда поступает настой. Между диском и стенками помещают настаиваемый продукт. Отверстия в приподнятой части диска могут быть покрыты слоем соответствующего фильтрующего материала. Тару обычно изготовляют из тонкого сравнительно хрупкого материала (напр., металлич. фольги, покрытой слоем термопластич материала). Описанная тара сохраняет в свежем виде содержащийся в нем продукт до его потребления. Для самого процесса настаивания применяют спец. аппараты, описание и схема которых приведены.

С. Светов

65982 П. **Концентрирование соевого соуса с применением ионообменных смол.** Такеда, Кагами [Такеда сйокурйо кабусики кайся]. Японск. пат. 4441, 28.06.55

Соевый соус пропускают через колонку с катионообменной смолой, регенерированной с помощью HCl, H_2SO_4 или NaCl. Фильтрат концентрируют до ¼ первоначального объема. Поглощенные на колонке в-ва, придающие соевому соусу его характерный вкус, элюируют 1 н. р-ром HCl, pH которого доведен до 4,4—4,6 при помощи NaOH, и соединяют с конц. фильтратом. Получают конц. соевый соус, обладающий высокими вкусовыми качествами.

Е. Гаврина

65983 П. **Улучшение вкусовых свойств соевого соуса.** Кавакамп Хатидзюро [Эндо Кейкити]. Японск. пат. 4444, 28.06.55

100 ч. этиловых эфиров жирных к-т (в основном линолевой и олеиновой) растворяют в 20—100 ч. моноолеата или монопальмитата полиоксиэтиленсорбитана в качестве эмульгатора. 0,1—0,3 ч. полученного р-ра прибавляют к 100 ч. соевого соуса, имеющего недостаточно высокие вкусовые качества. Эффективен также этиловый эфир жирных к-т хлопкового масла.

Е. Гаврина

65984 П. **Заменитель [поваренной] соли и способ его приготовления.** Пауэр (Salt substitute and method of preparing the same. Power Ruth M.) [Arthur D. Little, Inc.]. Пат. США 2742366, 17.04.56

Для диэтич. употребления предложен заменитель поваренной соли с низким содержанием Na. В состав смеси входят KCl (**I**), сахароза (**II**), глюкоза (**III**), соль щел. или щел.-зем. металла и глутаминовой к-ты, предпочтительно монокальцийглутамат (**IV**), $CaCl_2$ (**V**) и винная к-та (**VI**). Смесь, содержащую (в %): **III** 12—16, **IV** ~5—6, **V** ~5—6 и **VI** ~2,5, в частности состоящую из: **III** 16,2, **IV** 5,3, **V** 5,3 и **VI** 2,6, пропускают через сито 40 меш и увлажняют водой, свободной от ионов Na. Полученную массу гранулируют, пропуская ее через сито 20—30 меш, сушат и вновь просевают, отбирая фракцию 40—60 меш. Фракцию 60 меш возвращают на стадию гранулирования. К фракции 40—60 меш добавляют **I** ~ 55—62 и **II** 12—16 (в частности, **I** 53,7 и **II** 16,2), также помола 40—60 меш. Состав может быть стабилизирован добавкой ~1% (0,7%) стеарата Ca. Рекомендуют вводить 5% NaCl в смесь, содержащую **I** 50—70%, сахара 15—35% и **IV** 1—10%.

Л. Херсонская

См. также раздел *Техническая биохимия.* (Выпуск Биологическая химия) **и рефераты:** Полифенолоксидаза табака 24422Бх. Изменение пигментов листьев в зависимости от отсутствия азота и старения табака 24800Бх. Прогоркание ядер орехов 25414Бх. Влияние кормления на свойства молока и сливочного масла 25435Бх, 25436Бх. О питательности чала 25407Бх. Коррозия консервных банок, изготовленных из пассивированной жести 64809. Анализ пищевых продуктов 64874.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ (Часть 4)

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ. ПЛАСТМАССЫ

Редакторы *А. А. Жданов, Н. С. Левкина*

65985. **Пластмассы. Части I—VI. Монтанжи** (Les plastiques, matériaux révolutionnaires. Parts I—VI. Montangie Charles), Techn. tijdschr. U. I. Lv., 1957, 85, № 4, 15—40 (франц.)

I. Обзор. Очерк развития пром-сти пластмасс (П), классификация П, принципы синтеза полимеров.

II. Источники сырья и полупродукты для П, схемы получения различных видов П из угля, нефти и материалов растительного и животного происхождения, вспомогательные средства, применяемые в композициях (катализаторы, эмульгаторы, стабилизаторы и др.).

III. Товарные виды П.

IV. Методы переработки термопластов в пленки, профили, листы. Методы переработки П в изделия: прямым прессованием, пресслитьем, литьем под давлением, шприцеванием, свободным литьем, маканием и оборудование для переработки П; механич. обработка и отделка изделий из П; методы соединения деталей и узлов из П, скрепление, склейка, сварка.

V. Свойства П. Испытания П. Методы идентификации П.

VI. Обзор применения П в различных отраслях пром-сти и в строительстве. Л. Песин

65986. **Вопросы развития промышленности пластических масс. Гарбар М. И.**, Хим. пром-сть, 1957, № 7, 397—402

Рассмотрены сырьевая база (хим. переработка нефтяных углеводородов и попутных нефтяных газов, коксохим. пром-сть, продукты переработки древесины, отходов деревообработки и пентозансодержащего сырья), научно-технич. база, а также некоторые итоги и основные задачи пром-сти пластмасс. А. Вавилова

65987. **Пластмассы в прошлом, настоящем и будущем. Фивег** (Kunststoffe, gestern, heute und in Zukunft. Vieweg R.), Kunststoffe Plastics, 1957, 4, № 2, 151—154 (нем.)

65988. **Новый завод по выдавливанию жестких и гибких материалов в Англии.** (New extrusion plant at Erinoid.—), Plastics, 1957, 22, № 241, 391—393 (англ.)

Пущена в эксплуатацию первая очередь специализированного з-да по выдавливанию различных материалов. Весь з-д занимает площадь в 3716 *м*². Первая очередь включает 15 линий червячных прессов с диаметром шнека от 12,7 до 114,3 *мм*. З-д выпускает различные трубы и профили, в том числе и листы из полистирола, жесткого и гибкого поливинилхлорида, полиэтилена и ацетилцеллюлозы. С. Перлин

65989. **Применение пластмасс в новой технике. Кабаиванов** (Пластмасите-материали на новата техника. Кабаиванов Владимир), Природа (Бълт.), 1957, 6, № 4, 38—44 (болт.)

Даны схемы получения современных пластмасс из угля, нефти и древесины. Приведены сравнительные данные по прочности некоторых видов пластиков с металлами и примеры изделий из пластмасс для машино-, автомобилестроения, электротехники, самолетостроения, а также для бытового применения и медицины. Л. Песин

65990. **Применение пластмасс в промышленности. Фюззар** (Los plásticos al servicio de la industria. Fuzzard M.), Ingeniería e ind., 1957, 25, № 277, 93—99 (исп.)

Кратко изложены методы получения и свойства важнейших типов термореактивных пластиков и термопластов. Описаны способы переработки их в изделия и приведены примеры изделий технич. назначения, преимущественно применяемых в электротехнике. Л. Песин

65991. **Применение пластмасс в качестве кислотоупорной защиты. Диц, Лоренц** (Kunststoffe im Säureschutzbau. Dietz K., Lorentz G.), Dechema Monogr., 1956, 28, № 363—391, 367—381 (нем.) См. РЖХим, 1956, 52471. Л. Седов

65992. **Пластмассы в современном производстве средних и больших емкостей. Дёрпингхаус** (Die Kunststoffe in der modernen Mittel- und Großbehältertechnik. Doerpinghaus Ernst H.), Erdöl und Kohle, 1957, 10, № 9, 612—615; Kunststoff-Rundschau, 1958, 5, № 1, 5—8 (нем.)

Обзор. Рассмотрены конструкции жестких газгольдеров (ЖГ) низкого давления из полиэтиленовых и поливинилхлоридных пластиков и армированных поясами из полиамидов или полиэтиленгликольтерефталата; конструкции ЖГ с покрытием из эпоксидных смол и кремнеорганич. смол; конструкции ЖГ с обкладкой из гибких пластмасс и др. Л. Песин

65993. **Применение пробок (колпачки) из пластмасс. Шелль** (Conditions d'emploi optima des bouchons en matière plastique. Chelle Paul-Louis), Rev. vinicole, 1957, 8, № 73, 28—29 (франц.)

65994. **О водопоглощении термопластов. Эйлиц** (Über die Feuchtigkeitsaufnahme bei Thermoplasten. Eulitz Werner), Kunststoffe, 1956, 46, № 9, 403—407 (нем.)

Для процесса водопоглощения термопластами решающее значение имеет величина поверхности (П). Чем больше П детали, тем быстрее происходит поглощение. П разных деталей характеризуется величиной уд. П, определяемой отношением П детали к ее объему. Детали из одного и того же материала и имеющие ту же самую уд. П дают одинаковые кривые процесса набухания. Все кривые до точки насыщения показывают определенную закономерность. Приведено ур-ние, выражающее эту закономерность. В. Гринблат

65995. **Определение реакционной способности ксиленольных смесей по времени помутнения и тепловому эффекту. Краль** (Bestimmung des Reaktionsvermögens der Xylenolgemische mit Hilfe der Trübungszeit und der Wärmetönung. Krahl Martin), Kunststoffe, 1957, 47, № 7, 375—376 (нем.; рез. англ., франц.)

Для быстрого установления пригодности сырья исследовали реакционную способность трех видов смесей фенолов (Ф): 1) от 2 до 20% крезола (I) в Ф; 2) от 0,25 до 5% ксиленола (II) из каменноугольной смолы (КС) в Ф и 3) от 0,25 до 5% II из буроугольной смолы (БС) в Ф. Из каждой смеси готовили 2,5%-ные водн. р-ры (III), 2-м компонентом (IV) служила смесь из 120 *г* CH_2O (100%), 372,5 *г* H_2SO_4 (100%) и 1000 *мл* воды. В кювету фотометра наливали 10 *мл* III, прибавляли 20 *мл* IV и определяли время помутнения смеси. Измерения показали, что при добавлении к Ф 0,25% II КС время помутнения получается то же, что и при добавлении 11% I. При добавлении II КС в таких же кол-вах, что и II БС, помутнение наступает быстрее. Для сравнения реакционной способности II различного происхождения по времени помутнения их смесей с формальдегидом применяли следующую методику: к 5 *мл* I прибавляли 15 *мл* р-ра, содержащего 180 *мл* формалина (40%-ного), 340 *мл* ацетона и 80 *мл* соля-

ной к-ты (37%-ной). Помутнение определяли по секундомеру без применения фотометра. Для опытов применяли следующие сорта II: А (неизвестного происхождения), В (из II КС), С, D и Е (из II БС). С этими же II производили и определение теплового эффекта р-ции, для чего на каждые 5 *мл* II брали по 15 *мл* р-ра, состоящего из 100 *мл* 40%-ного формалина, 150 *мл* ацетона и 50 *мл* 37%-ной HCl. После перемешивания отмечали максим. т-ру смеси. Среднее время помутнения (в сек.) и среднее повышение т-ры (в °С) соответственно равны: для II: А 375, 19; для В 195 и 21; для С 420 и 11,5; для Д 875 и 9,6; и для Е 637 и 8,1.

С. Шишкин

65996. **Ускоренное испытание усталости полиметилметакрилата.** Зарек (Accelerated fatigue testing of polymethyl methacrylate. Zarek J. M.), Brit. Plast., 1957, 30, № 9, 399—402, 421 (англ.)

Исследована усталость (У) непластифицированного полиметилметакрилата (I) по методам, применяемым для исследования У металлов. Для определения У при изгибе применяли машину, в которой образец круглого поперечного сечения нагружался через подшипники, как шарнирно-опертая балка, симметрично расположенными равными силами; образец вращался со скоростью в пределах 95—2 250 об/мин. Для I получен широкий диапазон предела У, что, вероятно, связано с повышением т-ры образцов при быстрых циклич. напряжениях вследствие высоких механич. потерь при гистерезисе и плохой теплопроводности I. В. Лапшин

65997. **Изучение методов испытаний пластмасс, применяемых в качестве электроизоляционных материалов. Часть I,** Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1957, 8, № 6, 31—51 (японск.)

Приведено сравнение стандартных японских (JIS), американских (ASTM), германских (DIN) и английских (BS) методов испытаний пластмасс на диэлектрич. (уд. поверхностное сопротивление, дугостойкость, диэлектрич. постоянная и др.), физ. (влагопоглощение, химстойкость, негорючесть и др.), термич. (теплостойкость, коэф. термич. и линейного расширения) и механич. (пределы прочности при растяжении, сжатии, изгибе, стойкость к истиранию и др.) свойства.

В. Иоффе

65998. **О приборе для определения стойкости пластмасс к блуждающим токам.** Барч (Wann wird das Kriechstromfestigkeits — Meßgerät des DAMG gebaut? Bartsch), Plaste und Kautschuk, 1957, 4, № 3, 95—96 (нем.)

Рассмотрены методы (паровой, капельной и погружной) измерения стойкости пластмасс к блуждающим токам и указано, что погружной метод (вариант Барча с регистрирующим устройством) имеет преимущества перед другими способами, в частности обладает большей точностью вследствие меньшего повышения т-ры образца в процессе испытания. Л. Песин

65999. **Первый выпуск полиолефинов по методу Циглера в США.**— (First commercial «Ziegler polyolefin» plant in U. S. goes on-stream.—), Chem. Engng Progr., 1957, 53, № 7, 58, 60 (англ.)

Отмечено, что произ-во освоено на з-де мощностью ~14 тыс. *т*. Л. Чернина

66000. Полиэтилен. Остер (Polyethylene. Oster Gerald), Scient. Amer., 1957, 197, № 3, 139—140, 145—146, 148—150, 152 (англ.)

Описано развитие произ-ва полиэтилена (I), его свойства и строение. Отмечено, что для получения поперечно-сшитых структур I облучался УФ-лучами с небольшой длиной волны; этим же способом к молекулам I можно прививать другие мономеры (стирол, акриламид и др.). В 1960 г. ожидается произ-во полиэтилена в США ~ 450 000 *т*. Л. Чернина

66001. **О полиэтилене, получаемом при низком давлении и фторсодержащих полимерах.** Зиглиц (Ueber Niederdruck-Polyäthylene und über fluorhaltige Polymerisate. Sieglitz Adolf), Techn.-wet. tijdschr., 1957, 26, № 9, 229—238 (нем.; рез. флам., франц., англ.)

Описаны свойства полиэтилена, получаемого при низком давлении, методы его произ-ва и переработки. Новый тип полиэтилена под названием «Гостален» выпущен в ФРГ фирмой Hoechst. Приведены его механич., диэлектрич., а также химич. свойства при различных т-рах. Описаны методы получения и свойства фторсодержащих полимеров под названием «Гостафлон», выпускаемый также фирмой Hoechst.

Т. Кастерина

66002. **Полиэтиленовая эмульсия.** Морита, Дзюсикако, Resin Finish. and Applic., 1957, 6, № 5, 46—47 (японск.)

К 30 вес. ч. расплавленного полиэтилена добавляли 6 вес. ч. олеиновой к-ты и при 120—130° 6 вес. ч. морфолина, затем 180 вес. ч. воды нагревали до кипения, в кипящую воду постепенно (в течение 1—3 мин.) и при осторожном медленном перемешивании выливали полученную смесь (натрев воды прекращали перед вливанием смеси). Т-ра смеси становилась 115—125°. В результате получали полиэтиленовую эмульсию, которая применяется для обработки тканей, бумаги, а также для лакокрасочных покрытий. В. Иоффе

66003. **Футеровка труб и сосудов листами и пленками из пластмасс.** Бенкер (Auskleidung von Rohren und Behältern mit Kunststoffplatten und -folien. Benker L.), Techn. Mitt., 1957, 50, № 7-8, 284—288 (нем.)

Применение пластмасс для футеровки возрастает с каждым годом. Наиболее распространенными материалами являются: поливинилхлорид, пластифицированный и непластифицированный, полиизобутилен, полиэтилен и баскодур (фенолформальдегидная смола, наполненная графитом). Даны методы футеровки.

Г. Цейтлин

66004. **О закономерностях влияния пластификаторов на свойства поливинилхлорида.** Лельчук Ш. Л., Седлис В. И., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 3, 412—419

Установлены числа эффективности (ЧЭ) — характеристич. константы пластификаторов (П) в отношении поливинилхлорида (I), основанные на измерении снижения т-ры стеклования полимера, содержащего 1 мол.% П; из 8 наиболее широко применяемых для I П наивысшее ЧЭ оказалось у диоктилсебацината (15,1°), наименьшее — у трикрезилфосфата (9,4°). Предложены эмпирич. ф-лы, связывающие ряд физ.-мех. показателей (предел прочности при разрыве, удлинение при разрыве, морозостойкость, теплостойкость и др.) пластифицированного I с ЧЭ, примененного П. Дана ф-ла для определения эквиэффективных кол-в (вызывающих одинаковое снижение т-ры стеклования) разных П и показана применимость предложенных ф-л для вычисления показателей физ.-хим. свойств композиций, полученных на смеси П, и дана соответствующая ф-ла. Л. Песин

66005. **Промышленные методы полимеризации в массе метилметакрилата и стирола.** Грандис (Procedimenti industriali di polimerizzazione in massa di metilmetacrilato e stirene. Grandis N.), Materie plast., 1957, 23, № 8, 650—660 (итал.)

Описаны технологич. условия полимеризации в массе, суспензии, эмульсии и р-ре ряда ненасыщ. соединений, процесс и аппаратура для произ-ва органич. стекла, а также периодич. и непрерывного процесса полимеризации в массе стирола. Л. Песин

66006. **Упруго-эластические и вязко-пластические свойства термореактивных пластмасс.** Канавец

И. Ф., Баталова Л. Г. Докл. АН СССР, 1957, **114**, № 5, 1053—1057

Исследованы механич. свойства термореактивных пластиков (ТП) при напряжениях (Н) 50—425 *кГ/см²*, т-рах 20—180° и времени действия 1—500 час. Установлено, что ТП при ~ 20° и Н выше предела текучести под влиянием постоянной, длительно действующей нагрузки испытывают, наряду с упругой (УД) и эластической (ЭД), еще и остаточные деформации (Д). Величина УД возрастает с увеличением Н, а ЭД, кроме того, увеличивается и с увеличением времени действия. УД в 2—3 раза больше ЭД; модуль ЭД в 2—3 раза больше модуля УД. Последующее нагружение вызывает увеличение модулей УД и ЭД, что объясняется не возникновением новых хим. связей, а разрушением редкой «сшивки» между отдельными агрегатами молекул и вступлением в работу при повторных нагрузках более часто переплетенных полимерных цепей. Частичный разрыв связей также подтверждается уменьшением величины Д упругого восстановления при увеличении продолжительности действия силы. УД и ЭД увеличиваются с увеличением т-ры опыта, причем ниже т-ры теплостойкости (T_c) ЭД меньше УД, а выше T_c ЭД резко возрастает по сравнению с УД. Предельное Н сдвига, которое является мерой разветвленности полимерных цепей и структурной сетки в фенопластах, уменьшается с повышением т-ры по тому же закону, по которому уменьшается коэф. вязкости с повышением т-ры. Установленные величины энергии связи до 130° указывают на преобладание водородного типа межмолекулярных связей. Выше 130° величины энергии активации соответствуют величинам, наблюдаемым в процессах отверждения фенолформальдегидных смол в пресспорошках. Таким образом, под действием сдвитовых Д дальнейший хим. процесс отверждения протекает только при т-рах > 130°. Время выдержки, устанавливаемое по внешнему виду на изделиях из фенопластов, не обеспечивает протекания р-ции до конца. Сдвиговые Д частично разрушают рыхлую структуру смол и устраняют препятствия для протекания р-ции, что приводит к более прочным изделиям, чем в тех случаях, когда изделия формуются без течения материала. В. Лапшин

66007. Деформационная теплостойкость полиэфирностирольных сополимеров. Маутон (Vervormingstemperatuur van polyester-styreen-copolymeren. Mouton E. J.), Plastica, 1956, **9**, № 9, 530—531, 534—537, 498 (голл.; рез. англ., франц., нем.)

Для исследования деформационной теплостойкости (ДТ) полиэфирно-стирольных сополимеров (С) изготовлены С I и С II по режиму т-ра полимеризации 30—40° 24 часа с последующим отверждением в присутствии перекиси бензола (III) при 140° в течение 48 час. С I состоит из С стирола с полиэфиром из 1,2-пропиленгликоля с малеиновым ангидридом (мол. в. 560) и С II из С стирола с полиэфиром из 2,3-бутиленгликоля с малеиновым ангидридом (мол. в. 300). При исследовании ДТ найдено, что ДТ для С I с 1% III — равна 177°; с 3% III 167°; для С II с 1% III ДТ равна 96°; в присутствии 1% гидроперекиси 1-оксициклогексила (IV) ДТ для С I, и II соответственно 161° и 94°; добавка ускорителей отверждения к III — диметиланилина (V) и к IV — нафтената Co (VI) приводит к понижению ДТ, напр., при добавке V в кол-ве 30 и 75% к III ДТ у С I понижается соответственно до 137 и 132°, при добавке 5 и 25% VI к IV ДТ у С I понижается до 126 и 138°, у С II с добавкой 35% V к III ДТ падает до 75°, с 30% к IV — до 79°. С повышением мол. веса полиэфира в I до 1300 ДТ остается почти без изменений — на уровне 180°, с понижением мол. веса до 400 ДТ снижается до 128°, у полиэфира во II с повышением мол. веса с 300 до 800—1000 и ДТ повышается с 96° до 160°. Замена в полиэфире применяемом для С I части 1,2-пропиленгликоля на этиленгликоль практически не увеличивает ДТ. Заключено, что в оптимальных условиях можно добиться ДТ у С I 180—200°, у С II 160°. Л. Песин

66008. Огне- и теплостойкие эпоксидные смолы. Робичек, Нелсон (Flame- and heat-resistant epoxy resins. Robitschek P., Nelson S. J.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 10, 1951—1955 (англ.)

При применении ангидрида 1,4,5,6,7,7-гексахлордицикло(2,2,1)-5-гептен-2,3-дикарбоновой к-ты (I) в качестве отвердителя для эпоксидных смол (ЭС) получены отливки повышенной огне- и теплостойкости. При применении I в кол-ве 50% к ЭС и т-ре отверждения 140—180° деформационная теплостойкость отливок составляет 160—200°, время накаливания образца до начала его загорания 65 сек., скорость горения 3,75 *мм/мин*, после удаления источника пламени горение прекращается через 115 сек. При применении от 50 до 57% I теплостойкость отливок растет с повышением т-ры отверждения; при т-ре отверждения 180°, дозировке I в 54% и ЭС с содержанием эпоксигрупп 21,5% деформационная теплостойкость отливок 205°, при т-ре отверждения 120° она 142°, а при содержании эпоксигрупп 17% деформационная теплостойкость при т-ре отверждения 180° составляет 191°, при т-ре отверждения 120° теплостойкость 151°. Стеклотекстолит с содержанием 29% ЭС, отвержденной I при 180°, сохраняет механич. прочность даже при высоких т-рах испытания (при 177° предел прочности при статич. изгибе (*кГ/см²*) 5150 против 6150 при 23°). Л. Песин

66009. Поликарбонаты. Швейцер (Die Polycarbonate, aromatische Polyester der Kohlensäure. Schweizer H. R.), Kunststoffe Plastics, 1957, **4**, № 2, 147—149 (нем.)

Описаны способы получения и свойства поликарбонатов (I) — сложных эфиров угольной к-ты. I получают из 4, 4″-диоксидифенилалканов и фосгена в присутствии кислых катализаторов. Получены I с т-рой плавления от 150—300°. I растворимы в метиленхлориде, сложных эфирах, кетонах, ароматич. углеводородах. Мол. вес I от 25 000 до 75 000. Пленки из I обладают малым водопоглощением, непроницаемы для газов и водяных паров; они стойки в отношении разб. минер. к-т и щелочей при высоких т-рах, но разрушаются аммиаком и аминами. Они стойки в отношении алифатич. и циклоалифатич. углеводородов, высших спиртов, жиров; набухают в метиловом спирте. Пленки из I обладают высокими механич. свойствами, хорошей морозостойкостью и хорошими диэлектрич. свойствами при низких т-рах. Т. Кастерина

66010. Современные тенденции в области фотоэластичных пластиков. Левен, Сампсон (Recent trends in photoelastic plastics. Leven M. M., Sampson R. C.), Mod. Plastics, 1957, **34**, № 9, 151—152, 154—155, 244 (англ.)

Применение пластиков оказывается полезным при исследовании напряжений, так как их оптич. свойства непосредственно связаны с прилагаемыми усилиями. Напряжения могут быть «заморожены» в образце, который затем может быть разрезан для детального анализа без изменения «замороженного» распределения напряжений. В настоящее время наиболее пригодными пластиками для трехмерных фотоэластичных моделей являются эпоксидные смолы (I). При этом кол-во и тип отвердителя имеют бо́льшее значение, чем тип применяемой основной смолы. С соответствующим отверждающим агентом (напр., фталевым ангидридом) может быть получено хорошее соответствие между т-рой экзотермич. р-ции и фотоэластической чувствительностью к напряжениям. С применением I могут быть получены и исследованы очень сложные

модели, I, как в виде сплошных отливок, так и в виде пленок, являются хорошим средством, позволяющим предсказать поведение конструктивных материалов под нагрузкой. С. Шишкин

66011. **Изготовление моделей из пластмасс.** **Кинг** (Pattern making in plastics. King H. G.), Plastics, 1957, 22, № 236, 181—183 (англ.)

Рассмотрено изготовление моделей (М) из пластмасс для применения в литейном произ-ве. М изготовляют из эпоксисмол, наполненных $CaCO_3$ или порошкообразным сланцем. Отмечено, что М из пластмасс по стоимости несколько дороже деревянных М, однако они имеют превосходную поверхность, более прочны при использовании для машинной формовки, не боятся сырости и можно применять большое кол-во формовок без ухода за М. В. Лапшин

66012. **Окраска пластмасс и пигменты. Часть II. Окраска полиэфирных смол.** **Акинива,** Дзюси коко, Resin Finish. and Applic., 1957, 6, № 4, 39—42 (японск.)

Указаны основные пигменты, применяемые для окраски, а также методы окраски полиэфирных смол. Отмечено, что окраску полиэфирных смол производят путем добавления пигментов в кол-ве от 0,01 до 1%. Часть I см. РЖХим, 1958, 62834. В. Иоффе

66013. **Изготовление обуви с жесткими бестканевыми носками.** **Лев М. В., Лифшиц И. Д., Любич М. Г., Шувалова Л. С.,** Легкая пром-сть, 1957, № 7, 41—43

Для придания носкам обуви жесткости на носочную часть заготовки наносят смесь, состоящую из 85 вес. ч. мочевиноформальдегидной смолы (на 1 моль мочевины 2,2 моля формальдегида, степень полимеризации 50—120 сек., pH 7—8, сухой остаток 69 ± 3%, содержание свободного формальдегида до 13%, вязкость 30—120 сек.), 15 вес. ч. поливинилацетатной эмульсии (мовилита) и 0,3—0,5% сухого NH_4Cl. Полученные подноски обладали достаточной жесткостью и хорошо сохраняли форму. А. Вавилова

66014. **О прозрачности полиамидов (найлона).** **Майи** (De la transparence des polyamides Nylon. Mailly F.), Ind. plast mod., 1957, 9, № 8, 16—17 (франц.)

Изделия из полиамидов типов 6.6, 6.10 и 6.11 при толщине стенок ⩽ 2 *мм* можно получать прозрачными при условии, если материал предварительно подсушен и температурный режим литья под давлением и скорость охлаждения в прессформе подобраны таким образом, что обеспечивают сохранение аморфного строения полиамида. Л. Песин

66015. **Применение нитроцеллюлозы в обувной промышленности.** **Перкинс** (The uses of cellulose nitrate in the boot and shoe industry. Perkins N. G.), Rubber and Plast. Age, 1957, 38, № 9, 799 (англ.)

Для изготовления носков обуви применяют ткань, пропитанную «ксилонитом» — нитроцеллюлоза, пластифицированная камфорой в ацетоно-метанольном р-ре, высушенную в камерных сушилках и каландрированную до толщины 0,63—3,2 *мм*; «ксилонитом» покрывают также деревянные каблуки, пистоны для обуви и др. Л. Песин

66016. **Каблуки из пластмасс для женской обуви.** **Крабтри** (Plastic shoe heels. Crabtree D. R.), Rubber and Plast. Age, 1957, 38, № 9, 795 (англ.)

Прозрачные каблуки (К) из пластиков на основе ацетилцеллюлозы, ацетобутирата целлюлозы, либо высокопрочного полистирола, изготавливают литьем под давлением. Отмечено, что при удачно подобранной форме пустотелые К часто оказываются прочнее монолитных К. Л. Песин

66017. **Механизированное производство искусственных роговых изделий.** **Шванский А. М., Потиевская С. А.,** Легкая пром-сть, 1957, № 6, 50—51

Рого-копытное сырье на станке с цилиндрич. стальной теркой превращают в мелкую стружку, которая затем проходит через вибрирующее сито и попадает на магнит, удаляющий мелкие металлич. частицы. Стружку смешивают в смесителе с водн. р-ром мочевиноформальдегидного конденсата в пропорции 150 : 100 вес. ч. Смесь сушат 4—6 час. в вакуум-сушилке при 80—100° до влажности 7—9%. Полученный пресспорошок (ПП) измельчают в шаровой мельнице и просеивают через сито с 900—2500 отверстий на 1 см². ПП легко окрашивается пигментами и анилиновыми красителями в требуемый цвет. Красители вводят в ПП при замесе рого-копытной стружки с водн. конденсатом мочевиноформальдегидной смолы. Из ПП получают изделия прессованием при 150 ± 5° и давл. 400 *кГ/см²*; длительность прессования 0,5—0,8 мин. на 1 *мм* толщины изделия. После прессования изделия очищают от облоя, подвергают механич. обработке и полируют. Р. Колчина

66018. **Новые катализаторы.** **Пушон** (Nouveaux catalyseurs. Pouchon G. F.), Offic. matières plast., 1957, 4, № 39, 99—100 (франц.)

Описаны свойства перекисных катализаторов «Лорокс» и «Бутанокс», применяемых при изготовлении поливинилхлорида, полиэфирных смол и полистирола. «Лорокс» — перекисное производное лауриновой к-ты, $(C_{11}H_{23}CO)_2O_2$, а «Бутанокс» — р-р перекиси метилэтилкетона в диметилфталате. Т. Кастерина

66019. **Эпоксисоединения в качестве пластификаторов для поливинилхлорида.** **Мурсхед** (Epoxy plasticizers for P. V. C. Moorshead T. C.), Plastics, 1957, 22, № 239, 343—345 (англ.)

Показано, что применение в качестве пластификаторов эпоксидированных масел или сложных эфиров жирных к-т не только пластифицирует, но и стабилизирует поливинилхлорид и сополимеры винилхлорида. Изучены свойства эпоксисоединений в сравнении со свойствами обычных пластификаторов. Л. Чернина

66020. **Применение высокомолекулярных сложных эфиров в качестве пластификаторов.** **Цёрер, Мерц** (Hochmolekulare Esterweichmacher in der Praxis. Zöhrer K., Merz A.), Kunststoff-Rundschau, 1957, 4, № 6, 233—245 (нем.)

Приведены преимущества и недостатки пластификаторов (П) из высокомолекулярных сложных эфиров (I), а также сравнительные данные для I и низкомолекулярных сложных эфиров по летучести, потерям П из пленок при действии масла и бензина и в результате миграции П. Рассмотрены поведение (экстрагируемость, набухаемость) поливинилхлоридных пластиков с I в бензине с т. кип. 80—110° и совмещаемость I с различными полимерами. I типа себацинатов рекомендуют для пластиков, применяемых в произ-ве искусств. кожи, материалов для обивки, брезентов, различных уплотнений, бензиностойких шлангов, трубопроводов, тормозных устройств, высокотемпературных проводов и кабелей (К), изоляционных лент, оболочек для К, для ВЧ-К и т. д. I типа адипатов — для промышленных трубопроводов и рукавов, жиро- и маслостойких плиток для полов, защитной одежды, уплотняющих материалов, электроизоляционных пленок, липких лент, оболочек для К; некоторые I — адипаты — имеют ограниченную совмещаемость с поливинилхлоридами. Себацинаты и адипаты совмещаются с нитроцеллюлозой, хлоркаучуком, нитрильным каучуком. I типа фталатов применяют для проводов и К, электроизоляционных лент, липких лент, пленок, плиток для полов. П из I неизвестного состава рекомендуется испытывать на совмещаемость с полимерами, хим. стабильность, хим. индифферент-

ность. I типа эпоксидов рекомендуются для листовых и пленочных облицовочных и декоративных материалов, для искусств. кожи, шлангов для воды, для детских игрушек, упаковочных пленок, электроизоляционных масс, плиток для полов и т. д. Вследствие повышенной вязкости П из I при их применении рекомендуют: предварительный подогрев перед смешиванием; растирание с пигментами на вальцах; применение повышенных (на 10—25°) т-р и времени желатинизации. Приводят список П из I и фирм, их изготовляющих. С. Шишкин

66021. Исследование полярной сажи. II. Приготовление и свойства коллоидной сажи. Окита, Отани, Иноуэ (Ohkita Kumakazu, Ohtani Hiroshi, Inoue Kazuo), Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1957, 30, № 3, 169—173, 243 (японск.; рез. англ.)

При обработке усиливающей сажи смесью H_2O_2 и H_2SO_4 в присутствии или в отсутствие CH_3COOH и при 80—95° приготовлена модифицированная сажа, содержащая полярные группы. Диспергированием модифицированного продукта, содержащего 60—70% воды, в 0,1—1 н. NH_4OH получают стабильную колл. сажу. Сушка модифицированного препарата при повышенной т-ре вызывает падение колл. свойств; полученная сажа может быть использована в качестве активного наполнителя для синтетич. смол. Часть I см. РЖХим, 1956, 31939. М. Щербачева

66022. Факторы, влияющие на качество изделий при экструзии полиэтилена. Маддок (Factors affecting quality in polyethylene extrusion. Maddock B. H.), Mod. Plastics, 1957, 34, № 8, 123—129, 132—133, 136, 231—233, 235 (англ.)

Повышение производительности (П) при экструзии (Э) полиэтилена (I) означает не только повышение кол-ва выдавливаемого материала, но и улучшение качества изделия. При Э I с показателем расплавления 2,0 через мундштук (М) диам. 3,2 *мм* и длиной 12,7 *мм* с неохлаждаемым червяком (Ч) диам. 38 *мм* колебания (К) в П составляли ± 1% и интервал К 6—7 мин. При внутреннем охлаждении (О) Ч водой 15° К П увеличились до ± 2,5% и П уменьшалась на 40%. При выравнивании температурных К цилиндра за счет продувания воздуха К П снизились до ± 0,5%. Но интервал К П совпадает с частотой включения обогрева цилиндра. При регулировании т-ры путем включения и выключения т-ра должна измеряться ближе к нагревательным элементам. При пропорциональном регулировании т-ру следует замерять ближе к массе материала. Отмечено, что политрифторхлорэтилен склонен к большим К размеров, чем I. При паровом обогреве с М диам. 4,77 *мм* и длиной 12,7 *мм* исследованы различные по конструкции Ч, но имеющие одинаковый диам. 50,8 *мм* и отношение длины Ч к диаметру (15 : 1). Ч с равномерным шагом, имеющие отношение сжатия 5,4 и 2,0, и с уменьшением глубины (Г) между витками соответственно с 9,4 на 1,57 *мм* и 7,15 на 3,2 *мм*, показали по существу при всех условиях опытов постоянное давление, П и т-ру материала. Ч с уменьшением шага, имеющие отношение сжатия 4,0 и 2,5 и соответственно увеличение Г с 8,4 до 9,7 *мм* и постоянную Г 9,4 *мм*, показали без О Ч значительные К в т-ре материала и измеряемые К П; при О Ч К в т-ре снижаются, но К П заметно увеличиваются. О Ч приводит к образованию нерасплавленных слоев материала на Ч, снижая эффективную Г канала, и вызывает понижение П. Состояние поверхности изделия ухудшается при увеличении числа оборотов Ч; но повышением т-ры или давления можно сохранить качество изделия. При небольших сопротивлениях М степень смещения недостаточна для достижения качеств. изделия. В этом случае для увеличения давления рекомендуется установка между Ч и М регулирующего клапана. Улучшение смещения достигается за счет увеличения механич. работы при О Ч, но это снижает П при данной скорости Ч, поэтому лучше подбирать соответствующее давление и в отдельных случаях изменять конструкцию Ч. Контроль давления следует применять при более высоких т-рах, напр. при Э пленок, листов и оболочек; при применении низкой т-ры, напр. при Э труб, может применяться с удовлетворительными результатами метод О Ч. В. Лапшин

66023. Формование полиэтилена линейного типа. Рилли, Хилл, Джонс (The moulding of linear-type polythene. Rielly F. J., Hill V., Jones D. A.), Brit. Plast., 1957, 30, № 5, 187—189; S. P. E. Journal, 1957, 13, № 4, 28—31 (англ.)

При литье под давлением полиэтилена расположение и размеры литников (Л) влияют на свойства деталей: прочность к удару повышается при увеличении размеров впуска; наибольшая усадка (У) наблюдается при малых размерах Л; У зависит от направления течения в форме, причем наибольшая У происходит в направлении течения и наименьшая в перпендикулярном направлении. Формованные детали при рентгеновском исследовании показывают определенную ориентацию кристаллов в направлении, параллельном течению. У деталей, отлитых с центральным Л, наблюдается значительное коробление, которое объясняется разной величиной У по окружности и в радиальном направлении. Плоские детали могут отливаться с миним. искажением, если Л размещен у края детали и дает картину параллельного течения. При литье симметричных и несимметричных деталей для получения миним. искривления можно применять многовпускной Л. В некоторых случаях, для предотвращения коробления необходимо предусматривать по контуру детали усиление в виде ободка, достаточное для уравновешивания возникающих напряжений при У. В. Лапшин

66024. Горячее формование жестких термопластов. Пейкерт (Die spanlose Warmformgebung harter thermoplastischer Kunststoffe. Peukert Heinz), Industrieblatt, 1957, 57, № 2, 51—54; № 4, 154—157, 109—112 (нем.; рез. англ., франц., итал., исп.)

Рассмотрены закономерности термоэластичного формования термопластов, формования (вакуум-формование, выдувание) листовых термопластов и примеры изделий, получаемых этим методом. Л. Песин

66025. Формование листового термопласта. Бакнер (How to thermoform plastic sheet. Bachner Edward F., Jr), Amer. Machinist, 1957, 101, № 15, 105—120 (англ.)

Приведены преимущества формования (Ф) изделий из листового термопласта по сравнению с литьем под давлением и различные методы Ф: вакуумное Ф с применением негативной и позитивной формы; Ф с неподвижным пуансовом (П) и подвижным кольцом; Ф с неподвижным П и двумя подвижными кольцами; Ф в негативной форме с подвижным П и с применением давления воздуха; Ф давлением между двумя половинами формы. Многие сложные детали могут быть изготовлены при комбинировании различных методов. Даны рекомендации по выбору метода Ф, конструкции форм, материалов для форм, термопластов для Ф. Рассмотрены особенности конструирования изделий для Ф: радиусы, конусы, глубина вытяжки, жесткость и т. п. Приведена ф-ла для определения толщины листа для Ф данной детали. Дано 45 илл. с подробным пояснением. В. Лапшин

66026. Новый способ вакуумного формования. Заутер (Formvac — Airslip — Verfahren. Ein neues Vakuumformungs — Verfahren. Sauter Patrick),

Kunststoffe, 1957, 47, № 1, 23—25 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

При изготовлении глубоких изделий проводят равномерную вытяжку материала (М) путем раздувания горячим воздухом под определенным давлением, которое контролируется. После раздувки М проводят окончательное формование вакуумом. При таком способе формования получаются миним. отходы и равномерное распределение толщины в изделии. Равномерное растяжение пластич. М приводит к улучшению механич. свойств получаемых деталей. Кратко рассмотрена установка для автоматич. формования различных коробок, применяемых для упаковки. В. Лапшин

66027. **Упаковка, изготовленная вакуумным формованием. Страттон** (Development of the vacuum formed package. Stratton E. Bowman, Jr), Plastics Ind., 1957, 15, № 3, 39—41 (англ.)

Кратко рассмотрено развитие и употребление различных видов упаковки, изготовляемой вакуумным формованием из тонких прозрачных пластмассовых пленок. В. Лапшин

66028. **Зависимость скорости водопоглощения от величины краевого угла воды со слоистыми пластиками. Дей, Сперри** (Contact angles of water on laminated plastics and their relation to rate of water absorption. Day Jesse H., Sperry Louis), Ohio J. Sci., 1956, 56, № 5, 315—319 (англ.)

Для выяснения зависимости между краевым углом (КУ) и скоростью поглощения воды или суммарным водопоглощением измеряли КУ воды со слоистыми пластиками (СП). В результате испытания 5 различных видов СП (фенольная смола с тонкой хлопчатобумажной тканью, меламиновая смола со стеклотканью из непрерывного волокна, фенольная смола с найлоновой тканью из штапельного волокна, пластифицированная тунговым маслом и непластифицированная фенольная смола с бумагой) найдено, что логарифм скорости водопоглощения СП является переменной функцией от КУ воды на их поверхности, вне зависимости от характера применяемых наполнителей (Н); природа Н может оказывать влияние на водопоглощение СП под влиянием кол-ва капиллярных пор, скорости всасывания через капилляры, увеличения поверхности пластика вследствие наличия в нем пор, суммарной влагопоглощаемости самого Н. С. Иофе

66029. **Применение текстолита в текстильной промышленности. Павлов** (Използуване на текстолита в текстилната промишленост. Павлов Сп.) Лека промишленост., 1957, 6, № 11, 34—36 (болг.)

В НРБ из фенольного текстолита и текстоволокнита изготовляют широкий ассортимент деталей для текстильного оборудования (передаточные шестерни для машин, ролики для ударных механизмов и др.). Некоторые детали, изготовленные из кожи, заменяют также текстолитовыми, что позволяет удешевить их стоимость и удлинить срок службы в 5—7 раз. В аппретурных цехах предложено заменить валки из дуба текстолитовыми или облицованными текстолитом валками, так как под действием горячей воды и щелочи дубовые валки отдают часть содержащегося в нем таннина, который вызывает появление дефектов на ткани. Л. Песин

66030. **О технике переработки полиэфиров в Европе. Гёрден** (Almindelige betragtninger over polyester — forarbejdstekniken i Europa. Goerden L.), Plastic, 1957, 7, № 8, 106—108, 109—110 (датск.)

Рассмотрены методы получения и свойства ненасыщ. полиэфирных смол; технология изготовления полиэфирных стеклопластиков и произ-ва из них крупногабаритных изделий методом вакуумного формования; рентабельность переработки полиэфирных стеклопластиков (по опыту западноевропейских стран, в основном ФРГ). Л. Песин

66031. **Некоторые изделия из стекловолокна, применяемые в производстве пластмасс. Кучера** (Některé výrobky ze skleněných vláken, používané v průmyslu plastických hmot. Kučera Miroslav), Sklář a keramik, 1957, 7, № 9, 262—265 (чешск.)

В Чехословакии успешно решены вопросы произ-ва ровницы, которая вместе с полиэфирной смолой с успехом может применяться для изготовления рыболовных удилищ, стержней, различных трубок, шестов, мачт и некоторых видов формованных профилей. Из стеклянной ровницы было получено 7 типов тканей. О. Брыкин

66032. **О замасливании и удалении замасливателя со стеклянных тканей, применяемых для изготовления слоистых пластиков. Дюфло** (Sur l'ensimage et le désensimage des tissus de verre pour stratifiés. Diflos J.), Ind. plast. mod., 1957, 9, № 8, 37—38 (франц.)

Для изготовления высокопрочных стеклопластиков указано особое значение замасливателя и процесс его удаления со стеклянных тканей. Приведены различные методы контроля ткани после удаления замасливателя. Описан метод определения остатка замасливателя на ткани, основанный на применении радиоактивного йода. С. Иофе

66033. **Оценка старения пластических масс путем их испытания на удар. Шпет** (L'appréciation du vieillissement des matières plastiques au moyen de l'essai de choc. Späth W.), Gummi und Asbest, 1957, 10, № 10, 566, 568, 579 (франц.)

Показано влияние изменения механич. свойств при старении материалов на работу, производимую при ударе для армированных стеклопластиков и термореактивных смол. С. Иофе

66034. **Области применения фенольных прессматериалов со стеклонаполнителем. Файна** (When to specify phenolic-glass moldings. Fina P.), Mater. Design Engng, 1957, 46, № 2, 116—120 (англ.)

Фенольные прессматериалы со стеклонаполнителем (ФПС) обладают рядом преимуществ по сравнению с меламиновыми и полиэфирными прессматериалами. Они отличаются высокой механич. прочностью (напр., их прочность на изгиб ~ 1700 *кГ/см²*; модуль упругости при изгибе $\sim 2 \cdot 10^4$ *кГ/см²*; прочность на срез ~ 1250 *кГ/см²*); хорошим сопротивлением деформации под нагрузкой, коэф. трения $\approx 0{,}175$—$0{,}221$, но износ больший, чем у других прессматериалов; удовлетворительно работают при 230—315°, при низких (до —40°) т-рах, выдерживают кратковременное воздействие т-ры до 800°; хорошо запрессовываются со стальной арматурой благодаря почти одинаковому линейному расширению. ФПС воспламеняются медленнее, но горят быстрее, чем материалы с тканевым наполнителем; стоимость ФПС ниже, чем у стеклонаполненных меламиновых, полиэфирных и силиконовых пресскомпозиций. Даны примеры применения ФПС. Л. Петрова

66035. **Пластмассы. Применение стеклопластиков в станкостроении. Русселль** (Les matières plastiques. Applications des matières plastiques armées à la fibre de verre dans le domaine de la machine — outil. Rousselle G.), Mach.-outil franç., 1957, 22, № 115, 117, 119 (франц.)

Обзор. Библ. 3 назв. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 62841. С. Иофе

66036. **Газовый счетчик из пластмасс. Мак-Гауан** (The gas meter of the future may be made of plastic. McGowan L. A.), Amer. Gas J., 1957, 184, № 7, 24—25 (англ.)

Поставлен вопрос о целесообразности произ-ва га-

зовых счетчиков с корпусом из химстойкого пластика, сохраняющего стабильность размеров в интервале т-р от —45° до 204°. Отмечено, что в качестве такого материала может быть применен стеклотекстолит.

Л. Песин

66037. **Влияние серной кислоты и едкого натра на механические свойства слоистого древесного пластика.** Самек (Účinek kyseliny sírové a louhu sodného na mechanické vlastnosti vrstveného dřeva. Samek Jaroslav), Drevársky výskum, 1957, 2, № 2, 207—233 (чешск.; рез. русск., нем., англ.)

В результате исследования действия 3%-ной и 30%-ной H_2SO_4, а также 2%-ного и 10%-ного NaOH в течение 3—6—12 месяцев при 20° на слоистые древесные пластики, проклеенные крезольно-(I) и фенолформальдегидными (II), эпоксидными (III) и меламиновыми смолами (IV), а также на древесину бука, лиственницы и сосны установлено, что после годовой выдержки в H_2SO_4 все испытанные образцы сохранились, хотя механич. прочность (на сжатие, изгиб и сдвиг) их, определенная во влажном состоянии, существенно понизилась, причем, в большей степени в 30%-ной к-те. Прочность в первые 3 месяца понижается значительно, а далее резко замедляется и после 6 месяцев практически прекращается. Опыты показали также, что клеенные на III и IV соединения являются водостойкими и химически устойчивыми против действия H_2SO_4 (3—30%) и NaOH (2—10%) при 20°. Соединения на основе I и II являются водоупорными и химически стойкими против действия H_2SO_4 (3—30%). Заключено, что хим. стойкость слоистых пластиков лишь незначительно выше хим. стойкости древесины, из которой они изготовлены. При этом древесина лиственницы и сосны дает наилучшие результаты, что позволяет использовать ее в качестве антикоррозионного материала для некоторых целей в химич. пром-сти.

Л. Песин

66038. **Усиленные пластики с асбестовым наполнителем «Пайротекс».** Розато (Pyrotex asbestos-reinforced plastics. A discussion of pyrotex asbestos products and their applications in the reinforced plastics industry. Rosato D. V.), Plastics Technol., 1957, 3, № 6, 476—480 (англ.)

Рассмотрены свойства асбестовых войлока и мата «пайротекс» и их применение в качестве наполнителей для слоистых пластиков. Приведены физ.-мех. свойства фенольных и кремнийорганич. асбопластиков, отличающихся высокой теплостойкостью и прочностью, сохраняющейся при продолжительном тепловом воздействии, напр., после 200 час. при ≈ 150°, или 200 час. при ≈ 260°, или 30 мин. при ≈ 500° фенольные асбопластики сохраняют соответственно 85—90%, 52—60% и 20—25% первоначальной прочности на изгиб, равной 3500—3850 *кГ/см²*.

Л. Петрова

66039. **Кровельный изоляционный материал на основе битумов и синтетических материалов.** Баев (Покривни изолационни мушами с добавки на пластични изкуствени материи. Баев Кръстьо Хр.), Строительство, 1957, 4, № 10, 21—22 (болг.)

Поставлен вопрос об организации в НРБ кровельных материалов улучшенного качества на основе битумнополивинилхлоридных композиций и стеклоткани.

Л. Песин

66040. **Синтетические ионообменные смолы. II. Обзор работ за 1949—1957 гг.** Рабек (Syntetyczne wymieniacze jonowe. II. Przegląd prac wykonanych w latach 1949—1957. Rabek T. J.), Przem. chem., 1957, 13, № 11, 653—660 (польск.; рез. русск., англ.)

Описаны методы синтеза 23 типов органич. ионов в зернистом виде, частично представляющих репродукцию ионообменных смол известных торговых марок. Приведен ряд подробностей процессов их получения и изучен синтез других ионитов, основанных на новых сырьевых материалах. Библ. 20 назв.

М. С.

66041. **Опытное производство слабоосновных анионообменных смол.** Ли Чжун, Хуасюэ шицзе, 1957, № 4, 180—182 (кит.)

Цианэтилированием анилина акрилонитрилом получен ди-(β-цианэтил)-анилин с т. пл. ~ 84—85°, а цианэтилированием *м*-фенилендиамина получен ди-(β-цианэтил)-*м*-фенилендиамин с т. пл. 131,5—132°. При действии на полученные соединения циангуанидина получены ди-[β-(2,4-диамино-6-*n*-(триазино)-этил]-анилин с т. пл. 246° и ди-[β-(2,4-диамино-6-*n*-триазино)-этил]-*м*-фенилендиамин с т. пл. 245°. Полученные оба производных 2,4-диамино-1,3,5-триазина при наличии соляной к-ты реагируют с различными кол-вами CH_2O и $NH_2CH_2CH_2NH_2$, давая несколько типов слабоосновных анионообменных смол с различной обменной емкостью.

Ван Мань-си

66042. **Применение алкидных и ненасыщенных полиэфирных смол в качестве клеев технического назначения.** Торричелли (Le resine alchidiche e le resine poliesteri nella tecnica degli adesivi a carattere industriale. Torricelli G.), Ingegneria chim., 1957, 6, № 3, 5—9 (итал.)

Описаны свойства и применение алкидных и ненасыщ. полиэфирных смол для склейки древесины, изготовления стеклопластиков и абразивных изделий. Отмечено, что высокими адгезионными свойствами ко многим материалам обладают полиуретаны на основе диизоцианатов и полиэфиров, в частности получаемые по рецептуре (в ч.): 100 продукта конденсации 3 молей толуолдиизоцианата с 1 молем гексантриола в виде 70%-ного р-ра в этилацетате и 40—50 полиэфира на основе адипиновой к-ты и гексантриола в таком же р-ре.

Л. Песин

66043. **О влиянии кислот на древесину при склейке ее фенолформальдегидными смолами.** Содхи (Über die Säure-Schädigung von Holz bei der Verleimung mit Phenolharzleimen. Sodhi Jagdip Singh), Holz Roh- und Werkstoff, 1957, 15, № 6, 261—263 (нем.; рез. англ.)

На примере склейки древесины (Д) фенольной смолой «P 600L» холодного отверждения в присутствии кислого отвердителя TW (I) показано, что при 16,6% I от смолы (pH 2,7—3,0) отвердитель не вызывает уменьшения прочности Д. При более высоком содержании I в клеевом составе часть к-ты отвердителя, оказавшись в свободном состоянии, влияет на Д, что сказывается на понижении ее прочности уже через 10 суток после склейки.

Л. Песин

66044. **Влияние шероховатой поверхности древесины на прочность клеевого шва.** Зуксланд (Einfluß der Oberflächenrauhigkeit auf die Festigkeit einer Leimverbindung am Beispiel der Holzverleimung. Suchsland Karl), Holz Roh- und Werkstoff, 1957, 15, № 9, 385—390 (нем.; рез. англ.)

Исследовали влияние пористости и шероховатой поверхности древесины на ее склеивание. Для склеивания брали раннюю и позднюю древесину сосны, глютиновый клей и эпоксилиновую смолу (аралдит 101). Найдено, что по мере увеличения шероховатой поверхности прочность клеевого шва растет до некоторого предела, в дальнейшем рост шероховатости снижает прочность самой древесины.

Н. Рудакова

66045. **Применение высокочастотного нагрева в деревообрабатывающей промышленности (сборка, агломерация отходов и пр.).** Блон, Кауфман (Applications du chauffage à haute fréquence à l'industrie du bois (assemblage, bois, agglomérés, etc...). Blond, Kauffmann), Matér. et techn. engins fusées et aviat. T. 1. Paris, A. E. R. A., 1956, 599—601 (франц.)

Даны схемы ВЧ-нагрева для различных вариантов склейки древесины. Отмечено, что при отверждении 350 *см*² кауритового клеевого шва в 1 мин. требуется 1 *квт*; такая же мощность нужна для склейки 1 *м*³ массивных плит в 1 день. Л. Песин

66046. **Строение и свойства полиэтиленов, применяемых для изоляции. Никола** (Structure et propriétés des polyéthylènes isolants. Nicolas L.), Ind. plast. mod., 1957, 9, № 7, 43—44, 49—54 (франц.)

Показано, что диэлектрич. свойства полиэтилена (I) зависят от функциональных групп, введенных в метиленовую цепь в качестве примесей, и практически не зависят от молекулярного строения полимера. Поэтому новые типы I высокой плотности, полученные при низком давлении (по методу Цитлера) и при давлении средней величины (по способу Филлипса), имеют значительно меньшую степень разветвленности, чем I низкой плотности и обладают одинаковыми диэлектрич. свойствами, тогда как механич. прочность I высокой плотности, являющаяся функцией молекулярного строения, значительно выше, чем I низкой плотности. Л. Песин

66047. **Остаточная деформация изоляционного покрытия из поливинилхлорида. I. Зависимость между остаточной деформацией и испытанием на растяжение. Сиина** (Shiina N.), Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1956, 29, № 11, 959—969 (японск.; рез. англ.)

При выяснении влияния на растяжение (Р) изоляционного покрытия т-ры во время измерения, скорости растяжения и размера (диаметра) установлено, что эти факторы имеют значение для прочности на Р, удлинения и модуля эластичности при 100%-ном удлинении поливинилхлоридного пластиката. При исследовании в частности разницы, обусловленной размером, высказано предположение, что эта разница скорее вызывается различием в каждом электрич. проводе, чем различием структуры. Исходя из предположения, что эта разница обусловлена деформацией во время выдавливания, было изготовлено несколько типов покрытий, обладающих различной деформацией, но имеющих один и тот же состав и размер, причем при исследовании соотношения между деформацией и прочностью на Р удлинением и модулем эластичности это предположение подтвердилось. С увеличением деформации при выдавливании прочность на Р и удлинение падают, тогда как модуль упругости, наоборот, повышается. Из резюме автора

66048. **Развитие методов испытания термической стабильности электроизоляционных лакотканей.—** (Development of test methods for thermal stability of varnished (coated) fabric electrical insulating materials.—), ASTM Bull., 1957, № 221, 74—79 (англ.)

Для испытания на термич. стабильность электроизоляционных лакотканей (Л) брали желтые и черные хлопчатобумажные Л на органич. лаках (I), желтые и черные стеклолакоткани на органич. лаках (II), две марки стеклолакотканей на силиконовых лаках (III) и две марки резино-стеклотканей на силиконовом каучуке (IV); т-ры для термич. старения применяли для I — 160°, для II — 200°, для III и IV — 300°. Проводили старение и при более низких т-рах: II — при 160 и 175°, III и IV — при 200, 225 и 275°. У Л до и после различных периодов старения при той или иной т-ре определяли электрич. прочность до тех пор, пока она снижалась до величины 8 *кв/мм* (считая на первоначальную толщину лакоткани). Электрич. прочность определяли с применением двух различных систем электродов (Э): а) системой спец. конструкции цилиндрич. Э, обеспечивающих такой изгиб образца, при котором он удлинялся примерно на 2% и б) Э в виде полого алюминиевого бруска прямоугольного сечения размером 19—38 *мм*, длиной 457 *мм* с толщиной стенок 3,2 *мм* и радиусом закругления углов 1,6 *мм*. Образец Л размером 146 × 457 *мм* плотно наматывали на брусок в 1,25 оборота. Верхними Э служили полоски Al-фольги шириной 25 *мм* и толщиной 0,012—0,025 *мм*. Всю конструкцию обматывали в стык стеклянной лентой толщиной 0,08 *мм* с натяжением 4,5 *кг*. Испытания показали, что при Э «б» условия испытаний значительно более жесткие, чем при «а», и что для стеклолакотканей на силиконовых лаках испытания с Э «б» при т-рах 250° и выше вообще оказались слишком жесткими. Испытания показали также, что стеклолакоткань на силиконовом лаке марки «Х» имеет значительно более высокую термич. стабильность, чем марки «А». Отмечено, что для определения преимуществ системы электродов «а» или «б» требуется проведение более длительных испытаний при более низких т-рах. С. Шишкин

66049. **Электрические провода с изоляцией из пластиков или в оболочке из пластиков для проводки в помещениях. Хильгендорф** (Elektrische Leitungen mit Kunststoffisolierung oder Kunststoffmantel für die Bau-Installation. Hilgendorff H. J.), Kunststoffe, 1957, 47, № 10, 595—596 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Отмечено, что за последние 10 лет провода и кабели с изоляцией из пластиков (стойки против старения и истирания) получили широкое применение для стационарной прокладки в сухих помещениях, для прокладки под штукатуркой, для прокладки во влажных помещениях и на открытом воздухе для подземной прокладки и для внутренних установок. С. Шишкин

66050. **Машины для переработки пластмасс в изделия. V. Кобаяси.** Дзюси коко, Resin Finish. and Applic., 1957, 6, № 4, 43—46 (японск.)

Характеристика машин, применяемых для вакуумного формования. Часть IV см. РЖХим, 1957, 78432. В. Иоффе

66051. **Машины для переработки пластмасс в изделия. V. Кобаяси, Икава.** Дзюси како, Resin Finish. and Applic., 1957, 6, № 6, 23—29 (японск.)

Кратко описаны машины для каландрования, для ВЧ-сварки, для напыления, для формования пластмасс, а также для ВЧ-подогрева различных пластич. материалов. Начало части V см. выше. В. Иоффе

66052. **Выходной клапан для компрессионных форм. Уилкокс** (Vent-valve for compression molds. Wilcox G. W.), Mod. Plastics, 1957, 34, № 6, 132, 134 (англ.)

Описана конструкция и работа маленького клапана, устанавливаемого в компрессионных формах для выпуска газов в процессе прессования с целью предотвращения искривления поверхности тонких изделий. В. Лапшин

66053. **Механическая обработка пластмасс. Часть 2. Резание и обточка. Часть 3. Вторичные операции. Уэйсон** (How to machine plastics. Part 2. Cutting and turning. Part 3. Secondary operations. Wason Robert A.), Tool Engr, 1957, 38, № 1, 109—118; № 2, 117—126 (англ.)

2. Рассмотрены вопросы механич. обработки пластич. материалов. Приведены указания по скоростям резания, подачи, геометрии инструмента, охлаждению при обработке на токарных станках.

3. Подробно рассмотрены операции фрезерования, сверления, нарезания резьбы, строгания с указанием инструмента, скоростей и подачи для различных пластич. материалов. Часть I см. РЖХим, 1958, 12985. В. Лапшин

66054. **Резание и зачистка пластмасс дисковой пилой. Хендрик** (Cutting and trimming of Plastics with

the Panel Saw. Hendrick R. W.), Plastics Technol., 1957, 3, № 2, 105—107, 119 (англ.)

66055. Распиловка и механическая обработка стеклопластиков инструментами с насадкой из алмазной крошки. Баррон (Sawing and machining glassreinforced. Plastics with diamond-coated tools. Barron Lee H.), Plastics Technol., 1957, 3, № 6, 467—472, 480 (англ.)

Дана характеристика алмазных пил, кругов и другого инструмента с насадкой из алмазной крошки, применяемых для распиловки и механич. обработки стеклопластиков в авиационной пром-сти и электронике. Описаны способы изготовления, условия работы, степень износа и уход за инструментом. Особое внимание обращается на необходимость интенсивного охлаждения инструмента в процессе работы. См. предыдущий реферат. С. Иофе

66056 П. Способ полимеризации винильных соединений. Шухардт (Verfahren zur Polymerisation von Vinylverbindungen. Schuchardt Werner) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 956810, 24.01.57

Винильные соединения полимеризуют в присутствии лабильных окисей аминов и соединений 4-валентной серы, растворимых в мономере, напр., SO_2 или эфиров сернистой к-ты. В качестве аминопроизводных применяют третичные алифатич. амины, содержащие в алкильной группе 4—8 атомов С. Полимеризацию инициируют перекисными инициаторами, напр. перекисью бензоила; можно также применять различные ускорители полимеризации, которые предварительно растворяют в отдельной порции мономера и перед началом процесса смешивают с остальным мономером. По описанному способу можно также полимеризовать смеси мономеров и полимеров, напр., р-ры высокомолекулярных соединений (производных целлюлозы) в мономерных винильных соединениях. Напр., 50 *г* полиметилметакрилата смешивают с 1% перекиси бензоила, растворяют в 10 *г* метилметакрилата, содержащего 0,2 г тригексиламина, и добавляют 10 *г* 2%-ного р-ра SO_2 в метилметакрилате. Полимеризация заканчивается в течение 25 мин. при 20° или в течение 2 мин. при 35°. А. Жданов

66057 П. Полимеризация винилхлорида. Хирата Минору, Накагути Такахира, Тоёсима Киёси, Накадзима Акира [Сумитомо кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 3845, 6.06.55

Винилхлорид полимеризуют или сополимеризуют в виде гранул в водн. среде в присутствии сополимеров (или их солей) сложных алкильных эфиров акриловой к-ты и малеиновой к-ты или ее ангидрида. Э. Тукачинская

66058 П. Полимеризация винилхлорида. Хирата, Накагути, Накадзима, Тоёсима (Hirata Minoru, Nakaguchi Kohei, Nakajima Akira, Toyoshima Kiyoshi) [Сумитомо кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 4243, 4244, 22.06.55

Омыленный сополимер винилацетата и алкилакрилата применяют при полимеризации винилхлорида. По пат. 4244 аналогично применяют сополимер стирола и малеиновой к-ты (или ее ангидрида). Э. Тукачинская

66059 П. Полимеры и сополимеры винилхлорида с низкой степенью полимеризации. Сайто, Накано, Есиока (Saito Toshio, Nakano Masayuki, Yoshioka Shiro) [Мицуи кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 4740, 9.07.55

Полимеры и сополимеры винилхлорида, имеющие низкую степень полимеризации, получают при т-ре $< 70°$ в присутствии низшего галогенированного насыщ. углеводорода, напр. CCl_4, $CBrCl_3$, CBr_3Cl, CBr_4, $CHCl_3$, $CHBr_3$ или CHJ_3. Э. Тукачинская

66060 П. Получение полимеров и сополимеров винилхлорида. Фудзимура, Хирата, Накадзима (Fujimura Kenji, Hirata Minoru, Nakajima Akira) [Сумитомо кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 3846, 6.06.55

Полимеры и сополимеры винилхлорида получают в присутствии эфиров кремневой к-ты. Напр., смесь (в вес. ч.) поливинилового спирта 0,05, перекиси бензоила 0,3, этилсиликата 0,3, винилхлорида 30 и воды 100 нагревают при перемешивании в запаянном сосуде при 50. Через 24 часа выделяют полимер из водн. среды и высушивают при 50—80°; выход 85%, степень полимеризации 1500. Э. Тукачинская

66061 П. Паста из поливинилхлорида. Хирата, Фудзиясу, Фудзихара, Ито (Hirata Minoru, Fujiyasu Zenji, Fujihara Yoshio, Ito Ken) [Сумитомо кагаку когйо кабусики кайся]. Японск. пат. 8735, 29.11.55

Дисперсию, полученную полимеризацией винилхлорида, обрабатывают неионогенным поверхностноактивным в-вом (напр., полиоксиэтилендодециловым или полиоксиэтиленсорбитанлауриновым эфиром) и сушат. Э. Тукачинская

66062 П. Способ получения пористых покрытий или пленок. Клинг (Verfahren zur Herstellung von poröson Uberzugen ober Folien. Kling August) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 955224, 3.01.57

Пористые покрытия или пленки получают из пасты поливинилхлорида с пластификатором, к которой добавлены термореактивные (фенол-, мочевино- или меламиноформальдегидные) смолы, а также наполнители (бентонит, каолин, силикагель, тонкую древесную или пробковую муку), содержащие механически связанную жидкость, нерастворимую в пластификаторах, напр. воду. Пасты могут также содержать водн. эмульсии парафина или небольшие кол-ва силиконовых масел. Продукт применяют для получения искусств. кожи. Напр., к 500 ч. пасты из 55 ч. поливинилхлорида и 45 ч. диэтилгексиладипината добавляют 100 ч. водн. дисперсии, содержащей 20 ч. мочевиноформальдегидной смолы, 10 ч. бентонита и 15 ч. NH_4HCO_3, наносят пасту обычным способом на подложку, желатинируют при 170° и получают пористую прочную пленку. М. Альбам

66063 П. Эмульсионная полимеризация винилацетата. Аритоми, Хата (Aritomi Yoshimi, Hata Hiroshi) [Дзайдан ходзин ниттo рикагаку кэнкюсё]. Японск. пат. 3844, 6.06.55

Винилацетат полимеризуют в эмульсии в присутствии гидрофильных эмульгаторов (поливиниловый спирт, простые алкиловые или сложные эфиры полиэтиленгликоля и карбоновых к-т, карбоксиметилцеллюлоза и т. д.), водорастворимых α-оксикарбонильных соединений (ускорители) и H_2O_2 (катализатор) Напр., 250 ч. винилацетата медленно прибавляют при 70° к смеси (в ч.) 10 поливинилового спирта (степень полимеризации 1000), 10 додецилового эфира полиэтиленгликоля, 3 30%-ной H_2O_2, 2 ацетона и 2 L-арабинозы. Полимеризация заканчивается через 2,5 часа. Р-р полимера содержит 6 ч. непрореагировавшего винилацетата. Э. Тукачинская

66064 П. Антистатическая обработка изделий из гидрофобных смол. Янг, Берри (Antistatic treatment of hydrophobic resin articles. Young Donald M., Berry Paul D.) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Пат. США 2767107, 16.10.56

Для антистатич. обработки поверхность изделия (волокна) из полиакрилонитрила, поливинилхлорида или их сополимеров смачивают сложным эфиром полиалкиленгликоля ф-лы $CH_2{=}C(R)COO(CH_2CH_2O)_y$-

$(CH_2CHR'O)_zR^2$, содержащим катализатор полимеризации, высушивают и нагревают в течение 5—30 мин. при 70—120°. Для обработки, напр., применяют 0,5—8%-ный водн. р-р смеси акриловых эфиров полиэтиленгликолей с мол. в. 300—1600, содержащий перуксусную к-ту и смачивающее в-во. Р-р можно предварительно активировать нагреванием при 50—85° в течение $\geqslant 5$ мин. В ф-ле R и R′ — H или CH_3, R^2 — H, остаток акриловой к-ты или метакриловой к-ты, $y + z$ — целое число от 3 до 80 и $z = 0$ или представляет собой число, не превышающее 0,5 $(y + z)$.

А. Казакова

66065 П. Эмульсии полимеров винилацетата. Аримото, Хата (Arimoto Isami, Hata Hiroshi) [Дзайдан ходзин нитто рикагаку кэнкюсё]. Японск. пат. 3843, 6.06.55

Стабильные конц. эмульсии полимеров поливинилацетата получают эмульсионной полимеризацией винилацетата в присутствии H_2O_2 (катализатор), поливинилового спирта, простых или сложных эфиров полиэтиленгликоля и оксикарбоновых к-т (или их солей).

Э. Тукачинская

66066 П. Поливиниловый спирт или частично гидролизованный поливинилацетат высокой степени чистоты. Мураками (Murakami Seizo) [Дайнихон босэки кабусики кайся]. Японск. пат. 7447, 15.10.55

Указанные продукты получают омылением поливинилацетата (I) в присутствии р-ра NH_3 в CH_3OH или C_2H_5OH или с добавлением водн. р-ра NH_3. Напр., 3,0 *г* I растворяют в 30 *мл* CH_3OH и омыляют добавлением 9,0 *мл* $\sim$ 20%-ного технич. водн. р-ра NH_3 при $\sim$ 20° в течение 48 час.

Э. Тукачинская

66067 П. Растворимые полиакрилаты. Йост, Фредерик (Solubilized polyacrylates. Yost John F., Frederick Ilse B.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2751368, 19.06.56

Композиции с улучшенной растворимостью в воде получают из полиоксиалкиленов (полиэтиленгликоля) с мол. в. 200—4000, этерифицированных остатками к-т, содержащих 8—22 атома С в ацильной группе, и продукта с мол. в. 88 000—265 000, получаемого взаимодействием одноосновного основания с константой диссоциации $\geqslant 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ с полимерами акриловой к-ты, акрилонитрила, акриламида и алкилакрилатов, имеющих уд. вязкость 1,5—4,5. Указанные композиции имеют хлопьевидное строение с размером частиц 75—600 μ и степенью измельчения тоньше 4 меш ($\sim$ 30% частиц имеет помол тоньше 100 меш). Первый компонент содержится в композиции в кол-ве 0,5—10 вес. ч. на 100 вес. ч. второго. В композицию добавляют также 2—20 вес. ч. инертного в-ва с высокой сорбционной способностью, которое вводят в измельченном состоянии с величиной частиц < 12 μ и уд. весом в сухом уплотненном состоянии < 4,8 *г/см*³. Примерный состав композиции (в вес. ч.): 87 гидролизованного полиакрилонитрила с уд. вязкостью 4,1, 3 полиэтиленгликоля с мол. в. 600, этерифицированного стеариновой к-той, и 10 сорбента (90% SiO_2, 3,7% Al_2O_3, 2,5% Na_2O) с размером частиц 7—9 μ (< 7% частиц задерживается ситом 150 меш) и уд. весом в уплотненном состоянии 2,24—2,72 *г/см*³.

А. Петрашко

66068 П. Изготовление губок из поливинилформаля. Нисимура, Мори (Nishimura Taro, Mori Isoo) [Сэкисуй кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 5991, 26.08.55

Поливиниловый спирт обрабатывают к-той и формалином, тщательно промывают водой, вымачивают в 15%-ном водн. р-ре глицерина, дегидратируют и сушат при 65°.

Э. Тукачинская

66069 П. Способные к окрашиванию сополимеры акрилонитрила и аминоэфиров итаконовой кислоты. Хэм (Dyeable copolymers of acrylonitrile and aminoesters of itaconic acid. Ham George E.) [The Chemistrand Corp.]. Пат. США 2769801, 6.11.56

Патентуется сополимер 80—99,5% акрилонитрила и 0,5—20% в-ва ф-лы $(R(R')N(CH_2)_nOCOC(=CH_2)CH_2COO(CH_2)_nN(R'')R'''$, где R, R′, R″ и R‴ — алкил, содержащий $\leqslant 4$ атомов С и n — целое число от 2 до 4. В качестве второго компонента для сополимеризации могут быть использованы, напр. *бис*-(диметиламиноэтил)-, *бис*-(дибутиламинобутил-, *бис*-(дипропиламиноэтил)-, *бис*-(метилэтиламиноэтил)- или *бис*-(диэтиламинопропил)итаконат. Получаемые сополимеры хорошо окрашиваются кислотными красителями. Напр., смесь (в *г*) 20 акрилонитрила, 5 *бис*-(диметиламиноэтил)итаконата, 100 дистил. воды, 0,025 Na-соли формальдегиднафталинсульфокислоты и 0,25 азо-2,2′-диизобутиронитрила нагревают 16 час. при 70° в запаянной трубке при интенсивном взбалтывании. Получают 18,6 *г* эмульсионного сополимера, содержащего 80% связанного акрилонитрила. Сополимер хорошо окрашивается кислотными красителями и способен к прядению.

А. Казакова

66070 П. Получение растворов полиакрилонитрила. Фудзисаки, Кобаяси (Fujisaki Yoshitatsu, Kobayashi Hidehiko) [Асахи касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 4549, 30.06.55

Полиакрилонитрил (мол. в. $\sim$ 150 000) растворяют в сукцинимиде (в случае необходимости прибавляют этиленциангидрин) и нагревают при 125°; получают однородный р-р.

Э. Тукачинская

66071 П. Способ получения смолообразных продуктов конденсации. Резе (Verfahren zur Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten. Reese Johann) [Chemische Werke Albert]. Пат. ФРГ 964989, 29.05.57

Способ состоит в том, что дифенолы обрабатывают алифатич. или арилалифатич. галогенкарбоновыми к-тами и эпи- или дигалогенгидринами в кол-ве, эквивалентном фенольным ОН-группам. Р-цию проводят в щел. среде, причем кол-во щелочи по крайней мере эквивалентно введенному в р-цию галогену. Процесс можно также проводить по стадиям, сначала обрабатывая дифенол галогенкарбоновой к-той и затем галогенгидринами. Напр., к р-ру 228 вес. ч. 4,4′-диоксидифенилпропана в 800 вес. ч. р-ра щелочи вводят при 40° Na-соль хлоруксусной к-ты (94 вес. ч. в пересчете на $ClCH_2COOH$) и 92 вес. ч. эпихлоргидрина. Постепенно начинает выпадать смола, которую переводят в р-р добавлением 300 вес. ч. бутанола. В заключение реакционную смесь конденсируют еще 4 часа при 90°, подкисляют 10%-ной H_2SO_4, разбавляют толуолом, промывают водой и отгоняют летучие под вакуумом до 150°. Получают смолу с кислотным числом 33, числом омыления 71,1 и эпоксидным числом 0,47. Смола теряет плавкость при нагревании до 200°.

А. Казакова

66072 П. Способ переработки отходов полиэтилентерефталата в диметиловый эфир терефталевой кислоты. Лоц (Verfahren zum Abbau von Polyäthylenterephthalat zu Terephthalsäuredi methylester. Lotz Rudolf) [Vereinigte Glanzstoff — Fabriken A.-G.]. Пат. ФРГ 960008, 14.03.57

Отходы полиэтилентерефталата (куски, волокно, пленку) нагревают с избытком метанола при т-ре до 200° при повышенном давлении или в парах метанола до 300° при обычном давлении в присутствии $\leqslant$ 5% арилсульфокислоты. Напр., 20 *кг* полиэтилентерефталата (в виде отходов волокна), 24 *л* метанола и 100 *г* β-нафталинсульфокислоты нагревают в течение 5 час. при 170° и давл. 35 *атм*. После охлаждения выпавший эфир отделяют от маточника и перекристаллизовывают из метанола.

А. Жданов

66073 П. Полиэфирная смола с аллильными группами. Исида (Ishida Eikichi) [Union Varnish кабусики кайся]. Японск. пат. 5796, 18.08.55

375 г глицерина, 80 г этиленгликоля и 600 г малеинового ангидрида нагревают 2—3 часа при 170—210° в токе CO_2. Образующиеся воду и CO_2 удаляют и прибавляют 350 г моноаллилового эфира малеиновой к-ты. Смесь нагревают 1 час при 190—210° и получают 1350 г светло-желтой сиропообразной смолы.

Э. Тукачинская

66074 П. Получение сополимеров. Цурута, Кога, Иисима (Tsuruta Shiro, Koga Yayoi, Iizima Sadayoshi) [Кабусики кайси хитати сэйсакусё]. Японск. пат. 7243, 10.10.55

Получены сополимеры полиэфиров, состоящие в основном из фуроновой (фурилпропионовой) к-ты (I) и многоатомных спиртов и одного или более соединений, содержащих группу — CH-C <. Напр., смесь 50 ч. полиэфира (из 17 ч. I и 12 ч. диэтиленгликоля), 10 ч. стирола и 0,6 ч. перекиси бензоила нагревают 5 час. при 100°. Получают смолу, являющуюся хорошим диэлектриком и пригодную для покрытия электротехнич. деталей.

Э. Тукачинская

66075 П. Получение термопластичной полиэфирной смолы. Исида (Ishida Eikichi) [Юнион вакису кабусики кайся]. Японск. пат. 746, 6.02.56

Смесь 98 г малеинового ангидрида и 100 г этилен- и 1,3-пропиленгликоля (20 : 80) нагревают при 85—90° до достижения кислотного числа 328—335. Полученный продукт кипятят со смесью 95 г аллилового спирта (I), 50 мл C_6H_6 и 2 мл конц. HCl до прекращения образования воды. Аллиловый спирт удаляют и получают 270 г $CH_2{=}CHCH_2OOCCH{=}CHCOOCH_2CH_2OH$ (II). Смесь 368 г малеинового ангидрида, 185 г $o\text{-}C_6H_4(CO)_2O$, 68 г $HO(CH_2)_3OH$ и 244 г $HO(CH_2)_2OH$ кипятят 4 часа при 130—150°, 2 часа при 170—180° и 2 часа при 200—220° в атмосфере CO_2; получают 730 г продукта конденсации (III). Смесь III, 230 г II в 60 г I и небольшого кол-ва гидрохинона кипятят 3 часа при 120—140° и 2 часа при 160—205°. I удаляют, остаток растворяют в $(CH_3)_2CO$, выливают в большое кол-во бензина, смолу отфильтровывают и сушат; получают 890 г ненасыщ. полиэфира (IV). Из IV и 340 г стирола получают светло-желтую вязкую жидкость, из которой нагреванием с 1% перекиси бензоила в течение 1 часа при 80° и 2 час. при 100° получают прозрачный формуемый полимер.

Э. Тукачинская

66076 П. Способ улучшения термореактивных свойств фенольных смол и лаков. Шленкер (Verfahren zur Verbesserung der Härtungseigenschaften von Phenolharzen und Phenolbarzlacken. Schlenker Felix) [Chemische Werke Albert]. Пат. ФРГ 1002523, 25.07.57

Фенолальдегидные смолы обрабатывают небольшим кол-вом (~ 10%) Al-, Pb-, Co-, Mn-, Zn-, Cu- или Cd-соли капроновой к-ты или ее производных, замещ. в алифатич. цепи. Напр., 100 вес. ч. новолачной смолы сплавляют при 140—150° с 8,5 ч. капроната Mn. По охлаждении получают смолу, для отверждения которой требуется вдвое меньшее кол-во уротропина по сравнению с исходной и которая может быть использована для изготовления пресскомпозиций.

А. Жданов

66077 П. Стабилизация текучести термореактивных аминопластов. Мейс, Шейб, Деккер (Stabilisierung des Fließvormögens härtbarer Aminoplaste. Meis Helmut, Scheib Walter, Decker Karl-Heinz) [Rütgerswerke A.-G.]. Пат. ФРГ 957165, 31.01.57

Текучесть пресскомпозиций на основе мочевино- или меламинальдегидных смол, также содержащих наполнители, красители, пластификаторы или смазывающие в-ва, стабилизируют введением 0,5—1% эпоксипроизводного ф-лы $R'(CH_2)_x\overline{CHCH(O)}R''$. В ф-ле R' — ацил, алкокси-, арокси-, циклоалкокси-, алкарокси-, аралкокси- или карбоксигруппа, алкил, циклоалкил, арил, алкарил или аралкил, также замещ. группой-OH, первичной или вторичной аминогруппой, R'' — атом H или (лучше) то же, что и R' и $x \leqslant 1$. Так, для стабилизации аминопластов используют феноксипропеноксид или бензойный эфир глицидола.

А. Жданов

66078 П. Прессматериал и метод его приготовления. Эмерсон (Molding compositions and method of making same. Emerson Ralph Waldo) [Emerite Corp.]. Пат. США 2764569, 25.09.56

Сырой лигноцеллюлозный материал (размельченная древесина, выжатый сахарный тростник, стебель кукурузы, молотая сырая целлюлоза или бумага) смешивают с водн. р-ром мочевины, взятой в кол-ве 0,7—11% от веса лигноцеллюлозного материала и добавляют 0,8—16% фурфурола и 1—16% к-ты или соли неорганич. к-ты, дающей кислую р-цию в воде. Затем смесь сушат до желаемой консистенции и формуют при давлении и т-ре ~ 135°. В процессе формования происходит р-ция между взятыми компонентами. Пример. Смесь 1,7 ч. мочевины и 1,4 ч. воды тщательно смешивают с 15,0 ч. опилок, сушат, добавляют смесь 2,5 ч. фурфурола и 0,5 ч. конц. (70%-ной) HNO_3 и прессуют между плитами пресса, при 135° в течение 10—15 сек. Получают плотный, твердый лист с ровной поверхностью.

Н. Делазари

66079 П. Способ получения меламиноформальдегидных смол, включающий обезвоживание в вакууме. Ледден (Method of preparing melamineformaldehyde resins, including vacuum dehydration. Ledden Howard Patrick) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2750355, 12.06.56

Меламиноформальдегидные смолы с отношением меламин : CH_2O = 1 : 1,5—1 : 2,5 модифицируют смесью к-ты с константой диссоциации $> 1{,}0 \cdot 10^{-5}$ и амина. В качестве аминов используют третичные алкилалкиламины и их хлор-, бром- и нитрозамещ. производные с мол. в. < 140 (напр., диметилметаноламин, диметилэтаноламин, диметилпропаноламин, диметилбутаноламин, метилдиэтаноламин, пропилдиметаноламин, а также аналогичные соединения, в которых один или несколько атомов H в алкильном или алкилольном радикале замещены галогеном или нитрогруппой, или смеси этих в-в). В качестве к-т используют уксусную, бензойную, фосфорную, пропионовую, а также аналогичные галогензамещ. к-ты. Меламинформальдегидную смолу обезвоживают под вакуумом ($\geqslant$ 52 *см* рт. ст.), пока т-ра смолы не достигнет 75—95°, после чего в смолу вводят смесь к-ты и амина (отношение к-ты к амину 1 : 0,5—1 : 20) в таком кол-ве, чтобы отношение смолы и модифицирующей кислотно-аминной смеси в готовом продукте составляло 1 : 0,001—1 : 0,05 (оптимально 1 : 0,008—1 : 0,025). Пример. 126 вес. ч. меламина и 162 вес. ч. водн. р-ра формальдегида (конц-ия 37%) конденсируют при т-ре кипения в реакторе, снабженном обратным холодильником. Продукт р-ции подщелачивают до pH 10 и обезвоживают под вакуумом 52 *см* рт. ст. при энергичном перемешивании, пока т-ра смолы не достигнет 75—95°. В обезвоженную смолу добавляют смесь (pH 8,2—8,5) 0,8 вес. ч. уксусной к-ты и 1,6 вес. ч. диэтилэтаноламина на 100 вес. ч. смолы; после сушки смола отверждается в течение 1—2 мин. при 150°. При прессовании из смолы получают прозрачные изделия.

А. Петрашко

66080 П. Получение силоксановой смолы. Маэда, Нодзимото (Maeda Shozo, Nojimoto

Eiji) [Нихон кэйсо дзюси кабусики кайся]. Японск. пат. 6146, 31.08.55

30 г $Si(OC_6H_5)_4$ нагревают при 170—180°, прибавляют от 0,1 г NaOH, затем через 1 час постепенно вводят 5 г параформальдегида (I) и смесь нагревают еще 1 час; полученную коричневую прозрачную сиропообразную смолу растворяют в спирте или в толуоле, р-р наносят на Cu-пластинку и нагревают 1 час при 150°; образуется пленка силиконовой смолы. Вместо I может быть взят фурфурол. Описано также получение других силоксановых смол.

Э. Тукачинская

66081 П. **Изделия и способ их производства. Ф е й** (Article of manufacture and process of making same. F a y R o b e r t E.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2768925, 30.10.56

Стеклянную ткань пропитывают р-ром полидиметилсилоксанового каучука (I) в летучем р-рителе, высушивают при нагревании, покрывают пропитанную ткань с одной стороны аналогичным р-ром I, подвулканизовывают и покрывают другую сторону ткани водн. дисперсией политетрафторэтилена (II); после испарения воды материал нагревают при т-ре ⩾ 327° для спекания частиц II. По другому варианту два слоя пропитанной по описанному способу ткани складывают (I внутрь) и прессуют при нагревании. Напр., стеклянную ткань шириной 950 *мм*, толщиной 0,1 *мм* и имеющую вес 108 *г/м²* дважды покрывают на шпрединг-машине р-ром I в ксилоле (конц-ия 33%), подсушивая после каждого нанесения. Далее покрытие подвулканизовывают в течение 5 мин. при 230° и покрывают ткань на каландрах композицией, содержащей 97,1 вес. ч. I и 2,9 вес. ч. железного сурика; расход композиции составляет 350 *г/м²*. Нанесенную массу вулканизуют при 150° и давл. 3,5 *кг/см²* в течение 5 мин. и затем 2 часа в термостате при 230°. На противоположную сторону ткани наносят композицию состава (в вес. ч.) II 44,5, простого октилфенилового эфира полигликоля 2,7, воды 51,8, альгината NH_4 1 и пропускают покрытую ткань около радиационного нагревателя для испарения воды и спекания II при т-ре ⩾ 320°. Кол-во нанесенного II составляет ~ 100 *г/м²*. Материал применяют в качестве прокладок.

А. Казакова

66082 П. **Растворители или пластификаторы для виниловых полимеров. И к о м а, С и м и д з у** (I k o m a I c h i r o, S h i m i z u S h o) [Когё гидзюцуинтё]. Японск. пат. 7743, 24.10.55

Патентуются соединения общей ф-лы $C_nH_{2n+1}COC_nH_{2n}S_{n'}C_nH_{2n}COC_nH_{2n+1}$, где n 1—8 и n' 1—2.

Э. Тукачинская

66083 П. **Способ пластификации полистирола. В е й г е л ь** (Verfahren zum Weichmachen von Polystyrol. W e i g e l F r i t z) [Siemens-Schuckertwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 963472, 9.05.57

В качестве пластификатора для полистирола применяют эфиры ортокремневой к-ты, содержащей на каждый атом Si по крайней мере 1 циклогексилфенокси-группу. Напр., к р-ру полистирола можно добавлять ~25 вес.% *о*-циклогексилфенилортосиликата или 20% продукта взаимодействия 1 моля этилортосиликата и 3 молей *о*-циклогексилфенола. П р и м е р. 150 г полистирола с K_w 70 растворяют в 1000 г трихлорэтилена и добавляют 50 г *о*-циклогексилфенилортосиликата. Пластифицированный полистирол хорошо перерабатывается прессованием и литьем под давлением. Его применяют для получения пленок, гибких покрытий, волокна.

Ю. Гордонов

66084 П. **Смазывающие вещества и стабилизаторы для галоидсодержащих высокополимеров. Б л а ш к е, И м х а у з е н** (Gleitmittel und Stabilisatoren für hochpolymere halogenhaltige Verbindungen. B l a s c h k e F r a n z, I m h a u s e n K a r l - H e i n z) [Imhausen & Co. G. m. b. H., Karl-Heinz Imhausen]. Пат. ФРГ 955269, 3.01.57

В качестве смазывающих в-в и стабилизаторов для галогенсодержащих высокополимеров применяют свинцовые основные мыла из смесей синтетич. жирных к-т, содержащих в молекуле > 10 атомов C, полученных при окислении парафиновых углеводородов (лучше, если углеводороды синтезированы гидрированием CO). Мыла применяют преимущественно в виде р-ров, паст или дисперсий в высококипящих жидкостях, применяемых в качестве пластификаторов для высокополимеров. Напр., 2 моля синтетич. жирной к-ты, полученной при окислении парафина низкотемпературного гидрирования с 14—18 атомами C и кислотным числом 220, и 3 моля свинцового глета взмучивают в 3000 *мл* воды и 250 *мл* *н*-бутанола и обрабатывают в фарфоровой шаровой мельнице при 20° в течение 15—18 час. Полученную сметанообразную массу отфильтровывают на вакуум-фильтре. 100 вес. ч. полученной основной Pb-соли жирных к-т (влажность 6%) смешивают с 23,5 вес. ч. диоктилфталата и нагревают при 100—120° и давл. 1—20 *мм* рт. ст. После остывания получают желтовато-коричневую пасту с содержанием соли 80%.

М. Альбам

66085 П. **Поливинилхлорид, стабилизированный металлическими солями карбоновых кислот и органическими титанатами. О л с о н** (Vinyl chloride polymers stabilized with metal salts of carboxylic acids mixed with organic titanates. O l s o n H a r o l d M.) [The Harshaw Chemical Co.]. Пат. США 2777826, 15.01.57

Поливинилхлорид и его сополимеры с моновинильными соединениями стабилизируют введением 0,1—10% Cd-, Ba-, Ca-, Zn- или Sn-соли алифатич. карбоновой к-ты, содержащей 3—18 атомов C и 0,2—10% в-ва ф-лы Ti(W)(X)(Y)Z, где W и X — алкоксигруппа, содержащая 3—18 атомов C, которая может иметь в качестве заместителя OH- и NH_2-группы, а Y и Z — OH-группа, кислотный остаток ф-лы RCOO, где R содержит 1—18 атомов C или то же, что W и X. Примерный состав композиции (в ч.): поливинилхлорида 100, диоктилфталата 65, лаурата Cd 0,5, стеарата Ba 1, тетра-2-этилгексилтитаната 1.

А. Казакова

66086 П. **Галоидсодержащие смолы, стабилизированные оловоорганическими соединениями. М а к, П а р к е р** (Halogen-containing resins stabilized with organo-tin compounds. M a c k G e r r y P., P a r k e r E m e r y) [Carlisle Chemical Works, Inc.]. Пат. США 2745819, 15.05.56

Оловоорганические соединения ф-лы $R_nSn[C(R')(R'')(R''')]_m$ (R — алкил или арил, R′ — H, арил или алкил, R″, R‴ — электроотрицательные группы, $n + m = 4$ и m 2) получают в присутствии щел. конденсирующих агентов из оловоорганич. хлоридов и соединений, содержащих метиленовую группу, активированную группами CO, COO, CN, SO_2, NO_2, NO, C = C, C = C — C = C, C ≡ C или сопряженными углеводородными циклами. Эти соединения применяют для стабилизации поливинилхлорида и его сополимеров. Напр., 0,5 г ди-этилмалонат-дибутилстаннана (I), полученного из диэтилмалоната и дибутилдихлорстаннана в толуольном р-ре, растворяют в 34,5 г ди-2-этилгексилфталата и добавляют к 65 г сополимера винилхлорида с винилацетатом (95 : 5). Смесь вальцуют и прессуют при 163° в пленку толщиной 1 *мм*. Образец пленки 25 × 50 *мм* обрабатывают горячим воздухом с т-рой 163°. Через 1 ч. 15 м. пленка приобретает слабо-желтый цвет. В аналогичных условиях пленка без I через 10 мин. становится темно-коричневой. В качестве стабилизаторов можно также при-

менять соединения ф-л $(C_4H_9)_2Sn[CH(COOC_2H_5)_2]_2$, $(C_4H_9)_2Sn[CH(COCH_3)(COOC_4H_9)]_2$, $(C_4H_9)_2Sn[CH(SO_2C_6H_5)(COCH_3)]_2$ или трибутилинденилстаннан. В. Сергеев

66087 П. Полимеры метакрилонитрила, стабилизированные органическими галоидсодержащими соединениями. Шулкен, Лонг (Methacrylonitrile polymers heat stabilized with organic halogen compounds. Schulken Roger M., Jr, Long Harmon) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2768151, 23.10.56

Полиметакрилонитрил или сополимер метакрилонитрила с 1—70% α-метилстирола содержит в качестве стабилизатора 0,5—1,5 вес.% α-броммасляной к-ты или подобных алифатич. галогенсодержащих производных. Напр., 10 *г* порошкообразного метакрилонитрила смешивают с 1% α-броммасляной к-ты, прессуют в виде листов толщиной 1,25 *мм* и затем нагревают в термостате 30 мин. при 200°. Образцы, содержащие α-броммасляную к-ту, 1,2,3-трибромпропан, 2-бромэтилацетат или β-хлорпропионитрил не изменяют окраски при нагревании; *о*-хлорфенол, 2,4,6-трихлорфенол, 2,4-дихлорбензойная к-та, дихлорбензол или тетрахлорэтан неэффективны. А. Казакова

66088 П. Обработка наружной поверхности изделий из полиэфиров. Фуркад, Сак, Валле (Procédé de modification de l'aspect superficiel d'objets en polyesters. Fourcade Robert, Sack Henri, Walle Thérèse van de) [Houillères du Bassin du Nord et du Pas-de-Calais (Ets public régi par la loi du 17 mai 1946)]. Франц. пат. 1120167, 2.07.56

Отделку наружной поверхности изделий из полиэфиров (матирование, глянцевание, нанесение рельефного рисунка и т. д.) производят, осуществляя полимеризацию при одновременном прижатии к поверхности материала тонкой пленки из в-ва (напр., поливинилхлорида), способного к набуханию под действием по крайней мере одного из компонентов полимеризующейся композиции. Набухший участок пленки оставляет отпечаток на поверхности листа и вызывает необходимый рисунок. По завершении полимеризации пленку удаляют. Напр., стеклянную ткань, пропитанную полиэфирной композицией, зажимают между двумя листами поливинилхлорида и помещают на плоском железном листе на 25 мин. в шкаф при 60° и затем на 15 мин. при 120°. По охлаждении листы удаляют; на пластинке остается тонкий рисунок. Применение: светорассеивающие экраны для неоновых ламп. Ю. Васильев

66089 П. Способ получения изделий с рифленой поверхностью. Мюллер, Херольд (Verfahren zur Herstellung von Formkörpern mit geriffelter Oberfläche. Müller Alfred, Herold Hans) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 959527, 7.03.57

Жидкое при 20° или повышенной т-ре полимеризующееся в-во, содержащее волокнистый наполнитель, покрывают тонкой термопластичной пленкой, способной набухать в мономере, и полимеризуют. После удаления пленки получают матовую, рифленую или другую подобную поверхность. Напр., на стеклянную плиту укладывают ровницу из стекловолокна, пропитывают ее смесью 65 ч. полиэфира (из малеиновой к-ты и этиленгликоля, кислотное число 50), 35 ч. стирола, 1 ч. оксигидропероксидициклогексилпероксида и 1 ч. нафтената Co и отжимают валиком избыток смолы. Заготовку сверху покрывают тонкой (40 μ) непластифицированной неориентированной пленкой из поливинилхлорида, вновь прокатывают роликом, накрывают тяжелой стеклянной или металлич. плитой и полимеризуют 2 часа. После удаления пленки изделие имеет гладкую нижнюю и матовую верхнюю поверхности. А. Жданов

66090 П. Изготовление формованных изделий из древесных отходов (Procédé pour la production de corps moulés en bois fragmenté) [Badische Anilin- et Soda Fabrik A.-G.]. Франц. пат. 1121877, 28.08.56

Древесные отходы пропитывают ненасыщ. полиэфирными смолами (напр., продуктами конденсации ненасыщ. поликарбоновых к-т и многоатомных спиртов), а также их смесью с полимеризующимися мономерами и катализаторами; к массе добавляют другие связующие в-ва (напр., термореактивные феноло- или мочевиноформальдегидные смолы), формуют и отверждают под давлением при нагревании или на холоду. В массу можно вводить также пигменты, парафин или воск. Напр., 100 ч. сухих древесных стружек обрызгивают 60 ч. смеси ненасыщ. полиэфирной смолы (полученной из малеиновой к-ты, фталевой к-ты и гликоля), 3 ч. стирола и 1,2 ч. перекиси бензоила. Смесь пропитывает древесину и полимеризуется 1 час при 80°. Далее стружки смешивают с 20 ч. продукта конденсации мочевины с формальдегидом, к которому добавлено 2 ч. кислого отвердителя, массу помещают в форму и отверждают 15 мин. при 130° в обогреваемом прессе. Материал имеет уд. в. 0,57 и обладает высокой прочностью и водонепроницаемостью. Ю. Васильев

66091 П. Формованные изделия из слоистого материала (Procédé de fabrication des objets moulés en matière stratifiée) [Régie Nationale des Usines Renault, Tissages de Soieries Stünzi Fils]. Франц. пат. 1119317, 19.06.56

Многослойный материал, состоящий из синтетич. смолы, армированной стеклянным волокном, изготовляют, применяя три слоя стеклянной ткани, из которых два внешних слоя, выдерживающих наибольшие усилия, состоят из непрерывных волокон, а внутренний слой состоит из ткани из штапельного волокна, имеющей меньшую прочность, и более дешевой. Все три слоя прошиты нитью, причем ткань имеет такую текстуру, при которой происходит хорошая пропитка смолой и образование однородного материала. Ю. Васильев

66092 П. Облицовочный материал для стен, получаемый инкрустацией пластических масс на других материалах. Оливье (Revêtement mural par incorporation par incrustation de matières plastiques sur des corps étrangers. Olivier Georges-André). Франц. пат. 1118065, 31.05.56

Для получения прочного облицовочного материала для стен полистирол или другой пластичный материал напрессовывают на лист другого материала, с которым он прочно связывается, напр. на пробку, фетр, асбест, кожу, фибру, картон, проволочную сетку или каучук. Ю. Васильев

66093 П. Гибкое покрытие для полов и способ его изготовления. Безман (Flexible floor covering and method of making the same. Bezman Irving J.) [Armstrong Cork Co.]. Пат. США 2742377, 17.04.56

Эластичный материал с твердой поверхностью для покрытия полов получают, покрывая войлок водн. дисперсией, содержащей 75—85% наполнителя и 15—25% связующего. Последнее содержит 20—60% экстракционной канифоли или ее производных и 40—80% сополимера стирола. Для наружного покрытия применяют водн. дисперсию, содержащую 25—35% наполнителя и 65—75% связующего, которое в свою очередь содержит 20—50% каучукоподобного сополимера бутадиена и 50—80% упрочняющей винильной смолы. Канифоль и ее производные могут быть введены в связующее в виде щел. дисперсии. Напр., композиция для первого покрытия содержит (в ч.): 50 сополимера стирола и бутадиена (60 : 40) в виде латекса, 50 дисперсии канифоли в водн. NH_3, стабилизирован-

ной животным белком (конц-ия дисперсии 40%) и 500 смешанного наполнителя, содержащего шиферную муку, глину и железный сурик в соотношении 88:10:2. Для поверхностного покрытия применяют композицию состава (в вес. ч.): 35 сополимера бутадиена и стирола (60:40), 35 полистирола, 26,4 шиферной муки, 3 глины и 0,6 пигмента. Верхний слой наносят на шпрединт-машине или на каландрах.

С. Басс

66094 П. Контейнеры. Прал (Container. Prahl Frederick A., Jr). [Bradley Container Corp.]. Пат. США 2753088, 3.07.56

Контейнеры, опоражниваемые выдавливанием, для хранения жидких и порошкообразных материалов или паст состоят из цилиндрич. бесшовной трубки, изготовленной из пластмассы (напр., полиэтилена, поливинилхлорида и поливинилиденхлорида, полистирола, полипропилена), имеющей равномерную толщину стенок (0,25—1,25 *мм*) и необходимую эластичность для выдавливания содержимого. По концам цилиндрич. части укреплены жесткие металлич. наконечники в виде дисков, имеющих кольцевой паз, закатанный и зажатый вокруг концов пластмассовой трубки. Верхний металлич. наконечник можно вскрывать острым инструментом; он может также иметь круглую вставную крышку или же выпускную трубку, закрываемую колпачком.

Ю. Васильев

66095 П. Упрочнение труб, оболочек или каркасов термореактивными смолами. Рехнер (Procédé de renforcement interne et de précontrainte des tubes, gaines ou ossatures par les résines thermodurcissables. Rechner Luc-Gilbert). Франц. пат. 1119295, 18.06.56

Трубы, оболочки и другие изделия, изготовленные из алюминия, упрочняют нанесением по всей длине тем или иным способом слоя термореактивной смолы, наполненной стеклянными или металлич. волокнами или без них. Прочное соединение слоя смолы с изделием обусловлено появлением напряжений, возникающих при полимеризации. Трубе до нанесения смолы может быть придана любая форма.

Ю. Васильев

66096 П. Способ получения пенопластов из полиуретанов. Виндемут, Брохгаген (Verfahren zur Herstellung von Schaumstoffen auf Polyurethanbasis. Windemuth Erwin, Brochhagen Franz-karl) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 958774, 21.02.57

Способ отличается тем, что наряду с обычными катализаторами р-ции взаимодействия изоцианатов с полиэфирами применяют растворимые соли тяжелых металлов или металлорганич. соединения, не имеющие основного характера. Напр., полиэфир из 175,2 ч. адипиновой к-ты, 128,2 ч. диэтиленгликоля и 8,1 ч. триметилолпропана смешивают при 80° с 0,1% ацетилацетоната Fe, в 100 ч. смеси вводят 25 ч. толуилендиизоцианата и 7 ч. катализатора, состоящего из 3 ч. эфира адипиновой к-ты и N-диэтилэтаноламина и жирных к-т и 1,2 ч. воды. После вспенивания получают эластичный пенопласт с об. в. 80 *кГ/м³*, с хорошими физ. свойствами.

А. Жданов

66097 П. Способ получения пенопластов с применением отходов пенополиуретанов. Кёниг (Verfahren zur Herstellung von Schaumstoffen unter Verwendung von Polyurethanschaumabfällen. König Walter) [Rudolph Koepp & Co., Chemische Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 962649, 25.04.57

Отходы пенополиуретанов растворяют при нагревании (130—150°) в полиэфире или диизоцианате, в полученный р-р вводят необходимые добавки (ускорители, катализаторы) и используют смесь для изготовления пенопластов по обычному способу, добавляя к смеси (в зависимости от р-рителя) полиэфир или диизоцианат. Можно также смешивать р-р отходов в полиэфире с р-ром отходов в диизоцианате и вспенивать полученную смесь. Напр., 300 *г* отходов пенополиуретана растворяют в течение 2 час. в 2700 *г* полиэфира, нагретого до 270°; отдельно в 1800 *г* диизоцианата растворяют в течение 90 мин. при 180° 300 *г* аналогичных отходов. Смесь (в объемн. ч.) 100 полиэфирного р-ра, 37 диизоцианатного р-ра и 9,3 р-ра активатора вспенивают по обычному способу. Получают пенопласт с об. в. 60 *кГ/м³* и хорошими физ. свойствами.

А. Жданов

66098 П. Способ получения легких пористых материалов. Нишк, Бунге, Байер (Verfahren zur Herstellung von hochporösen Leichtstoffen. Nischk Günther, Bunge Wilhelm, Bayer Otto) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 962935, 2.05.57

Способ состоит в том, что полиэфир, содержащий концевые ОН-группы, обрабатывают сначала избытком ангидрида дикарбоновой к-ты или дикарбоновой к-той и затем диизоцианатами или аналогично реагирующими в-вами. Напр., 298 ч. полиэфира (из 3 молей адипиновой к-ты, 2 молей бутиленгликоля и 2 молей триметилолпропана), содержащего 5,7% ОН-групп и имеющего кислотное число 1,2, нагревают при 120° с 98 ч. малеинового ангидрида. Через 3 часа полиэфир приобретает кислотное число 146 и имеет содержание ОН-групп < 1%. 100 вес. ч. полученного полиэфира смешивают с 18 вес. ч. толуилендиизоцианата, добавляют 2 вес. ч. гексагидродиметиланилина и выливают в форму. Смесь вспенивается через короткое время и образует однородный пенопласт с хорошими механич. характеристиками. Вместо малеинового ангидрида при обработке полиэфира можно применять эквивалентное кол-во янтарного ангидрида или малеиновой к-ты.

А. Жданов

66099 П. Обработка микропористых термопластичных материалов (Procédé de traitement de matières thermoplastiques microporeuses) [The Chloride Electrical Storage Co. Ltd]. Франц. пат. 1122060, 31.08.56

Для придания термостабильности при повышенной т-ре (напр., при 90°) листовому микропористому термопластичному материалу его быстро нагревают в течение 1—2,5 мин. в условиях, при которых происходит свободное расширение или сжатие материала в любом направлении. Нагревание производят до т-ры выше т-ры размягчения, близкой к т-ре изготовления материала (напр., до 80—95°) для устранения возникших ранее внутренних напряжений, после чего быстро охлаждают ниже т-ры размягчения, не допуская возникновения новых напряжений. Нагревание может производиться паром при 100° с предварительным заполнением пор материала водой или путем контакта с поверхностью воды, имеющей т-ру 95°, с последующим высушиванием материала при 60—70°. Описана установка с лентопротяжным механизмом для непрерывной обработки листового материала.

Ю. Васильев

66100 П. Получение катионообменных смол из сополимеров карбоновых кислот со сшивающим агентом. Шнелль, Беккер, Байер (Preparation of cation exchangers from co-polymerized carboxylic acid and cross-linking agent. Schnell Hermann, Becker Wilhelm, Bayer Otto) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. США 2768991, 30.10.56

Акриловую или метакриловую к-ту сополимеризуют в водн. р-ре с этилен-*бис*-акриламидом или циклич. тримером, полученным в результате присоединения акрилонитрила к формальдегиду. Инициаторами полимеризации служат окислительно-восстановительные системы ($K_2S_2O_8$ и формамидинсульфиновая к-та). Напр., 40 ч. NaOH растворяют в 100 ч. воды и р-р щелочи вводят в 90 ч. акриловой к-ты. Отдельно гото-

вят р-р 10 ч. тримера (полученного присоединения CH_2O к акрилонитрилу) в 30 ч. смеси метанола и воды (2:1), смешивают оба р-ра, нагревают до 45° в атмосфере N_2 и вводят в р-р окислительно-восстановительного инициатора, содержащего 0,5 ч. $K_2S_2O_8$ и 0,35 ч. формамидинсульфиновой к-ты в 100 ч. воды. Через 48 мин. образуется гель, который после добавления CH_3OH отдает большую часть воды. После сушки получают белый нетоксичный порошок без вкуса и запаха, который обладает способностью набухать в воде до 32-кратного объема. Продукт применяют в медицине для снижения кислотности желудочного сока; 1 *г* полимера способен нейтрализовать 65 *мл* 0,1 н. HCl, не создавая щел. р-ции при избытке полимера.
А. Казакова

66101 П. Способ получения изделий с бактерицидными свойствами из пластмасс или аналогичных материалов. Рауэн (Verfahren zur Herstellung von Gegenständen aus Kunststoffen, kunststoffähnlichen oder Kunststoff enthaltenden Massen mit permanent-bakteriziden Eigenschaften. Rauen Hermann Matthias) [Vereinigte Deutsche Metallwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 963192, 2.05.57

Для изготовления указанных изделий используют такие исходные материалы, которые содержат кислотные или основные группы, способные к ионному обмену. Для придания бактерицидных свойств поверхность изделия обрабатывают бактерицидами — хлоридом, оксицианатом или салицилатом Hg, Bi или других металлов, фосфорорганич. фторсодержащими в-вами или производными фенилртути, которые фиксируются на изделии в результате ионного обмена. В качестве полимерных материалов используют продукты поликонденсации ароматич. полиоксикарбоновых к-т, сульфированные фенолальдегидные смолы, сульфированные производные полистирола, полимеры из ароматич. аминов и т. п.
А. Жданов

66102 П. Клей для виниловых смол. Такеути, Такахаси (Takeuchi Etsutoshi, Takahashi Ryuchi) [Сибата гому когйо кабусики кайся]. Японск. пат. 8732, 29.11.55

Смесь (в *г*) 56 сополимера (1:5) этилакрилата и CH_2-CHCl, 35 поливинилацетата, 9 полибутилакрилата и 1 лаурата дибутилолова смешивают и растворяют в смеси 200 *г* ацетона и 200 *г* этилацетата. Получают клей для виниловых смол.
Э. Тукачинская

66103 П. Составы для липких лент. Ямакава, Канефудзи, Ханада (Yamakawa Kiyoshi, Kanefuji Yuzo, Hanada Kazuo) [Сэкисуй кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 7089, 3.10.55

Композиции готовят из смеси поливинилбутираля (I), растворимого в ароматич. углеводородах (бензол, толуол), сополимеров (II) винилхлорида и винилацетата, совместимых с I и содержащих небольшие кол-ва OH-групп, и касторового масла (III). В композиции можно также вводить алкидные и фенольные смолы. Напр., 80 ч. смеси 20 ч. растворимого в бензоле I (средняя степень полимеризации 800; средняя степень этерификации 70%), 150 ч. III и 80 ч. II, (91% винилхлорида, 3% винилацетата, 6% винилового спирта; характеристич. вязкость 0,57) растворяют при перемешивании в 300 ч. $CH_3COC_2H_5$ и 200 ч. бензола.
Э. Тукачинская

66104 П. Способ получения водостойких клеев. Геблер, Краутвальд (Verfahren zur Herstellung von Klebstoffen für naßfeste Klebungen. Gebler Johannes, Krautwald Paul). Пат. ГДР 12294, 30.10.56

Клеи получают смешением продуктов конденсации мочевины (напр., монометилол- или диметилолмочевины) или меламина с производными крахмала, полученными при гидролизе амилазы. Напр., 5—12 *г* крахмала (картофельного, пшеничного, рисового или кукурузного) взмучивают в 100 *мл* холодной воды, клейстеризуют при 70°, охлаждают до 30—50°, добавляют 5 *мл* вытяжки, полученной экстрагированием 5 *г* дроблённого овса, пшеницы или ржи в 100 *г* воды при 30—50° в течение 1 часа, выдерживают 1 час при 30—50° и высушивают полученный клейстер в распылительной или валковой сушилке. Для получения клея сухому продукту дают набухать в холодной воде (в соотношении от 1:5 до 1:20) и вводят 20—30% продуктов конденсации мочевины или меламина. Непосредственно перед склеиванием добавляют отвердитель, напр. HCl или NH_4Cl; pH клея должен составлять 3—5.
М. Альбам

66105 П. Слоистые изделия и способ их изготовления. Притчард, Майерс (Laminated products and method of producing the same. Pritchard James E., Myers Quirk Pauline) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2751323, 19.06.56

Связующие для слоистых изделий и клеи получают на основе гомополимеров винилзамещ. гетероциклич. азотистых оснований ряда пиридина или хинолина или их сополимеров с диенами, содержащими сопряженные двойные связи. Для отверждения в сополимер добавляют в-ва, превращающие третичный атом в четвертичное аммонийное основание, напр. дихлорпропан, бензотрихлорид, бензальхлорид, эпибромгидрин и этиленхлоргидрин. Эти соединения вводят в полимер либо путем их совместного измельчения, либо растворением или диспергированием в 1—20%-ном р-ре полимера в бензоле, толуоле, ксилоле, CCl_4, $CHCl_3$ и других р-рителях. Для получения полимеров применяют соединения, содержащие 1 или 2 группы $CH_2{=}C(R){-}$ (R—H или CH_3), и суммарно $\leqslant 12$ атомов C в алкильных заместителях, напр. 2-винил-, 5-метил-2-винил-, 2,5-дивинил-, 3-метил-2,5-дивинил- или 2-октил-5-винилпиридин, 8-этил-2-винилхинолин, 1-винилизохинолин или 6,7-диметил-2,5-дивинилхинолин. В качестве сополимеризуемых в-в применяют изопрен, 2,3-диметил-1,3-бутадиен или хлоропрен. При сополимеризации диены применяют в кол-ве 0—98 ч. на 100 ч. смеси мономеров. Описываемые клеи применяют для склеивания металлов, дерева, бумаги, керамики, стекла, пластиков, каучука и различных волокнистых материалов. Склейку производят при 15—204° в течение 15 мин.— 24 час. при давл. до 703 *кГ/см²*. Пример. В сополимер 80 ч. бутадиена и 20 ч. 2-метил-5-винилпиридина вводят смесь дихлорпропанов из расчета 9,5 вес. ч. на 100 вес. ч. сополимера (или 0,5 моля дихлорпропана на 1 моль 2-метил-5-винилпиридина, содержащегося в полимере). 1,5 *г* полученного продукта помещают между торцами двух стальных цилиндров площадью 4,84 *см²* каждый и нагревают 30 мин. при 151° под давл. 140 *кГ/см²*. Прочность склейки на разрыв составляет 9,6 *кГ/см²*. При введении в сополимер бензотрихлорида (0,5 моля на 1 моль 2-метил-5-винилпиридина) прочность на разрыв в аналогичных условиях составляет 50 *кГ/см²*.
А. Петрашко

66106 П. Клей на основе полимеризующихся смол, содержащий окислительно-восстановительные системы в качестве инициаторов. Бедер (Klebstoffe aus polymerisierbaren Stoffen oder Gemischen mit vorzugsweise einem Redoxsystem als Katalysator. Bäder Erich) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 960030, 14.03.57

Клей отличается тем, что он содержит мономерное полимеризующееся винильное соединение, другое полимеризующееся соединение (ненасыщ. полиэфир) и небольшое кол-во воска или парафина. Напр., клей содержит смесь (в %): винилтолуола 57,4, полистиро-

ла 29,8, дивинилбензола 3,8, неопрена 2,7, диметилового эфира фумаровой к-ты 2,7, акриловой к-ты 2,5, диэтилол-*n*-толуидина 0,7, гидрохинона 0,015, парафина 0,4. Перед употреблением в клей вводят 3% пасты, состоящей из 50%-ной дисперсии перекиси бензоила в дибутилфталате, наносят на металлич. пластинки и склеивают внахлест по площади размером 15 × 20 *мм*. Через 15 час. прочность склейки на срез составляет 520 *кг*. А. Жданов

66107 П. **Способ и аппарат для осаждения высокомолекулярных веществ из растворов. Семб** (Fremgangsmåte og apparat for utfelling av stoffer fra oppløsninger. Semb Formann T.) [Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstofaktieselskab]. Норв. пат. 85346, 12.04.55

Предложен аппарат для осаждения из р-ра высокомолекулярных в-в (ВМВ) в гранулированном виде, отличающийся тем, что он состоит из цилиндрич. резервуара *1*, мешалки *2*, на валу *3* которой посажен распылитель *4*, и цилиндрич. экрана *5* с гладкой или волнистой поверхностью и зубчатым нижним краем *6*. Экран может иметь продольные ребра. Р-р ВМВ распыляют в жидкости, в которой ВМВ нерастворимо, но которая смешивается с р-рителем ВМВ. Осажденное ВМВ получается однородным по гранулометрич. составу. Напр., осаждением в аппарате с экраном полинитростирола, растворенного в конц. HNO_3, получают продукт, содержащий 72% частиц величиной 3—5 *мм*; осаждая полистирол без применения экрана, получают 15% этой фракции, а также 26 и 29% фракций 1—2 и 2—3 *мм*. К. Герцфельд

См. также: Общие вопросы 66343. Анализ и испытания искусств. смол и пластмасс 64765. Техника безопасности 64901. Ионообменные смолы, применение 63949, 64163, 64173, 64261, 64928, 65400. Применение синтетич. смол и пластмасс: в средствах индивидуальной защиты 64885, 64886; в безосколочном стекле 65167; в косметике 65501; в бумажной пром-сти 66243; в отделке тканей 66316, 66325—66327; в кожевенной пром-сти 66335, 66347. Кремнийорганич. соединения 63485, 63761, 64324, 64521—64536, 64538, 64568, 65118, 65176, 65268, 65298—65301, 65316, 65645, 66154, 66182. Фенолальдегидные смолы 64404. Акрилонитрил, очистка 65289. Меламин, очистка 65322. Огневое напыление пластмасс 66125, 66126. Удаление замасливателя со стеклоткани 65189

ЛАКИ. КРАСКИ. ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Редактор *М. Ф. Сорокин*

66108. **Реакционноспособные лаки. Ринг** (Reaktionslacker. Ring L. Acke), Lackeraren, 1956, 9, № 8, 180, 182, 184 (шведск.)

Описаны синтетич. лаки, отверждающиеся под действием к-т, изоцианатные лаки, лаки, отверждающиеся на холоду, и реакционноспособные грунтовки. Э. Т.

66109. **Новое в области эпоксидных смол для лакокрасочных покрытий. Никол** (Recent developments in epoxide resins for surface coating applications. Nicol John), Rubber and Plast. Age, 1957, **38**, № 6, 539 (англ.)

Краткие сведения рецептурного характера о лакокрасочных материалах, содержащих эпоксидные смолы. М. Ваньян

66110. **Полиэфирные лаки для дерева. Линд** (Polyesterlacker för ytbehandling av trä — ett material med ovanliga egenskaper. Lindh Lars-Erik), Färg och fernissa, 1958, **22**, № 1, 1—3 (шведск.)

66111. **Новая лаковая смола. Киттель** (Fortschrittsbericht. Kittel), Dtsch. Farben-Z., 1957, **11**, № 11, 421—423 (нем.)

Для использования в лаковой пром-сти и для клеев в США выпускают смолы «Versamide» (I), полученные конденсацией ди- и тримеризованных ненасыщ. к-т (преимущественно линолевой к-ты) с полиаминами. Описаны свойства и области применения I. Г. Цейтлин

66112. **Быстросохнущий лак из винилфенолов.**— Дэнки сикэнсё ихо, Bull. Electrotechn. Lab., 1956, **20**, № 4, Suppl., 3—4 (японск.)

Предложено синтезировать новый тип лаковых смол путем конденсации *м*-винилфенола (I) с формальдегидом. Полученную смолу, содержащую непредельные виниловые группы, применяют в масляных изоляционных лаках. I получали, пропуская *м*-этилфенол над катализатором (окись меди + активированный глинозем) при 600—700°. Можно также сополимеризовать I со стиролом, бутадиеном, циклопентадиеном. А. Фрадкин

66113. **Влияние титанатов на свойства красок. Чатфилд** (Influence of titanates on Paint properties. Chatfield H. W.), Paint Manufact., 1958, **28**, № 2, 43—47, 60 (англ.)

Исследовали влияние титанатов, преимущественно бутилтитаната (I) на свойства эмалевых красок. Установлено, что добавка 0,25% I предотвращает образование поверхностной пленки при хранении лаков, но заметно ухудшает их способность к высыханию; благоприятные результаты, без особого влияния на свойства, дает введение I в кол-ве 0,125% или применение I в покрывных составах горячей сушки. I непригоден для белых красок, так как вызывает пожелтение покрытия, но вполне применим для покрытий темных цветов. Добавление 1 ч. олеилтитаната на 6 ч. этерифицированной мочевинной смолы или 1 ч. циклогексилтитаната на 3 ч. той же смолы оказывает на них пластифицирующее действие и приводит к получению пленок с хорошим блеском, вязкостью и адгезией. Б. Шемякин

66114. **Цветные пигменты для красок. Молль** (Kulörta pigment. Moll I. S.), Kemikaliefacket, 1956, **15**, № 10, 261, 288, 290, 292, 294 (шведск.)

Охарактеризованы следующие пигменты: Pb-хромат, Zn-хромат, милори, желтый крон, фталоцианиновые, органич. пигменты (растворимые и нерастворимые в воде). Рассмотрены вопросы, связанные с применением пигментов в защитных и декоративных покрытиях (в промышленных лаках, в частности, в автомобильных лаках, в эмульсионных красках и др.). Э. Т.

66115. **Пигментная промышленность Японии в 1956 г. Мори** (Pigments in Japan — 1956. Mori Masutoshi), Paint, Oil and Chem. Rev., 1957, **120**, № 22, 10—11 (англ.)

Обзор пигментной пром-сти Японии за 1956 г. показывает значительный рост выпуска пигментов за этот год, составившего 75 694 *т*, из которых 22 898 *т* пришлось на пигментную TiO_2, 19 621 *т* — на долю

ZnO и 11 403 *т* — на газовую сажу. Приведены данные о выпуске различных типов красок, включая типографские краски, а также данные об импорте и экспорте пигментов. Б. Шемякин

66116. Помощь науки технологам по покрытиям. Часть 2. Пигменты: общие сведения, белые пигменты. Часть 3. Пигменты: наполнители. Часть 4. Черные пигменты. Часть 5. Красные пигменты. Часть 6. Желтые и оранжевые пигменты. Бек (Science for the coatings technologist. Part 2. Pigments: General considerations; white pigments. Part 3. Pigments: extenders. Part 4. Black pigments. Part 5. Red pigments. Part 6. Yellow and orange pigments. Beck E. S.), Organ Finish., 1955, **16**, № 12, 6, 8—14; 1956, **17**, № 4, 6—11, 15; 1956, **17**, № 9, 9—17; 1956, **7**, № 12, 12—21 (англ.)

2. Назначение пигментов, дисперсность, коэф. преломления, растирание пигментов со связующим. Белые пигменты — белила свинцовые, цинковые, литопоновые, сурьмяные, титановые.

3. Наполнители — каолин, барит и блан-фикс, мел, гипс, тальк, слюда, кварц и диатомит.

4. Различные сорта сажи.

5. Красные пигменты — сурик свинцовый, киноварь ртутная, закись меди, кадмий красный, железноокисные красные, органич. красные пигменты: паларот, красные толуидиновый, хлорированный, литоли, литоль рубин; коричневые пигменты — В. О. N — каштановые, гелиобордо, каштановые тиоиндигоидный, ализариновый, толуидиновый, нафтоловый.

6. Желтые и оранжевые пигменты — крона свинцовые, молибдатные, цинковый, тетроксихромат Zn, крона стронциевые и бариевые, кадмий желтый, железноокисные желтые, натуральные (охры) и искусств., минер. оранжевая, органич. желтые и оранжевые; желтые — ганза бензидин, лаки; оранжевые — ортонитранилин, динитранилин. Часть 1 см. РЖХим, 1957, 17326. М. Гольдберг

66117. Получение железоокисных пигментов. Теоретическая часть. Рейхель, Филипс, Секошан (Obţinerea unor pigmenţi coloranţi de inaltă calitate, prin valorificarea noroiului de fier, deşeu la fabricarea anilinei prin reducerea nitrobenzenului. Partea teoretică. Reichel I., Philips I., Secosan E.), Bul. ştiinţ. şi tehn. Inst. politehn. Timişoara, 1956, **1**, № 1, 361—373 (рум.; рез. нем., русск.)

Описаны опыты по получению пигментов из шлама, получаемого в качестве отхода при произ-ве анилина. М. С.

66118. Водорастворимые красители для латексных красок (Vattenförtunnbara latexfärger. F. B. S), Kemikaliefacket, 1957, **16**, № 12, 338, 340, 342 (шведск.)

66119. Антикоррозионные краски, содержащие цинк и окись цинка. Гизольфи, Айо (Pitture antiruggine a base di polvere di zinco, ossido di zinco. Ghisolfi Giancarlo, Aillaud David), Pitture e vernici, 1957, **13**, № 12, 833—842 (итал.)

66120. Огнезащитные краски. Мас (Brandwerende verfmiddelen. Maas C. F. H.), Verfronick, 1955, **28**, № 11, 303 (гол.)

Охарактеризована выпускаемая в Голландии краска Albi S. R. R., защищающая дерево от воспламенения при т-рах до 2000°. Для испытания на огнестойкость были построены деревянные макеты домиков; все макеты, кроме окрашенных, сгорели. Э. Тукачинская

66121. Теория полимеризации льняного масла. Зигвальт (La théorie de la standolisation de l'huile de lin. Sigwalt Pierre), Peintures, pigments, vernis, 1957, **33**, № 6, 544—550 (франц.)

Обзор различных теорий. Библ. 49 назв. Б. Б.

66122. Стиролизованные масла. Часть I. Исторический очерк. Часть II. Получение стиролизованных масел по методу Дау. Петерсен (Styrenoljor — en historik. Artikel I. Dow-processen. Artikel II. Peterson N. R.), Kemikaliefacket, 1956, **15**, № 3, 50, 52; № 1, 4, 6, 8 (шведск.)

I. Первое упоминание о сополимеризации высыхающих масел со стиролом относится к 1901 г., однако первые практич. результаты были достигнуты значительно позднее фирмой Berger. В 1939 г. фирма Dow Chemical Co. приступила к разработке усовершенствованного метода получения стиролизованных масел.

II. По методу, разработанному фирмой Dow Chemical Co., стиролизацию проводят путем сополимеризации в массе (без применения р-рителей) стирола, α-метилстирола, высыхающих масел (сырых или уплотненных) в присутствии перекисных инициаторов. Л. Песин

66123. Влияние алициклических сложных эфиров на свойства лаков. Майкл, Мак-Куэйг (How alicyclic esters affect lacquers. Michael T. H. G., McQuaig F. J.), Canad. Paint and Varnish, 1957, **31**, № 6, 34—37, 68, 70 (англ.)

Исследовали пластифицирующие свойства алицикл. эфиров (напр., диметилциклогексилфталата и др.) в нитроцеллюлозных лаках, с целью выяснения преимуществa их по сравнению с обычно применяемыми пластификаторами. Было изготовлено 288 лаков с введением 8 видов эфиров и 3 видов смол и полученные лаковые пленки были испытаны на морозостойкость, атмосферостойкость, адгезию, свето-, водо- и спиртостойкость, твердость, высыхание и стойкость к истиранию. В результате испытаний не было найдено пластификатора, удовлетворяющего всем указанным требованиям. М. Ваньян

66124. Растворители для обезжиривания металлических поверхностей. Керкер (Are you confused about them? Kircher C. E.), Canad. Paint and Varnish, 1957, **31**, № 6, 32—33, 52, 54—58 (англ.)

Освещены вопросы произ-ва и испытания обезжиривающей способности трихлорэтилена (I), который является довольно устойчивым и нереакционноспособным продуктом, однако склонен к распаду при очень высоких т-рах и в сильнокислой среде. При отсутствии антиоксиданта I претерпевает медленное разложение под действием света и воздуха. Для повышения качества технич. I необходимо введение антиоксиданта и стабилизирующих добавок (алифатич. амины, гетероциклич. азотистые соединения, замещ. фенолы, ненасыщ. соединения) в кол-ве $\leq 1\%$. М. Ваньян

66125. Огневое распыление высокополимеров. 6. О напряжении в пленке из эпоксисмол, нанесенной методом огневого распыления. Нагасака, Кокубо, Такэи (Nagasaka Hideo, Kokubo Hiroshi, Takei Takeshi), Кагаку кэнкюдзё хококу, Repts Scient. Res. Inst., 1956, **32**, № 5, 135—140 (японск.)

В пленке, нанесенной на металл огневым распылением, возникает внутреннее напряжение (Н), равное 110—170 *кг/см²*, сразу после горячей обработки. В случае добавления TiO_2, как пигмента, Н уменьшается почти наполовину. Н является максимальным в момент быстрого охлаждения после горячей обработки и затем медленно снижается. В летнее время через 2 недели оно почти совсем исчезает. Н в пленке, которая подвергается медленному охлаждению после горячей обработки, составляет $^3/_4$—$^2/_3$ Н пленки, подвергающейся быстром охлаждению.

Chem. Abstrs, 1958, 1668 g. Erichi Wada

66126. Огневое распыление высокополимеров. 8. Снижение среднего молекулярного веса полиэтилена при распылении. Нагасака, Онодэра, Такэи (Nagasaka Hideo, Onodera Voko, Takei Takeshi), J. Metal. Finish. Sos. Japan, 1957, **8**, № 2, 16—18 (японск.; рез. англ.)

Средний мол. вес полиэтилена был измерен (вискозиметрически) до и после распыления. Было найдено, что мол. вес при распылении уменьшился на ½—⅕. Поскольку это является нежелательным, к полиэтилену при распылении были добавлены некоторые стабилизаторы, что не дало никаких результатов. Лишь усовершенствование аппаратуры и техники распыления может до некоторой степени помешать этому снижению мол. веса. М. Санькова

66127. **Качество отделки мебели. Брукс** (It's the finish that sells. Brooks William R.), Canad. Woodworker, 1957, **57**, № 12, 36—38 (англ.)

Качество отделки мебели сильно зависит от правильной технологии применения лаков. В качестве широко применяющихся при отделке древесины перечислены нитроцеллюлозные, масляные и алкидно-мочевинные лаки; приведены их сравнительные преимущества и недостатки. К. Беляева

66128. **Окраска магнитофонов. Проск** (How we finish tape recorders. Prosk M.), Industr. Finish., 1957, **34**, № 2, 50—52, 55 (англ.)

Кратко описана технология окраски магнитофонов, изготовленных из листового и литьевого алюминия. Все операции — обезжиривание, травление, грунтование и нанесение покровной белой эмали горячей сушки — проводятся на конвейре. К. Беляева

66129. **Полиэфирные лаки для отделки мебели. Сверд** (Polyesterlackerna öppnar nya vägar vid möbellackering. Swärd Gösta), Plastvärlden, 1958, **8**, № 2, 69—70, 72 (шведск.)

66130. **Обезжиривание поверхности металлов. Маури** (El desengrasado de los metales. Mauri Luis), Acero y energia, 1957, **14**, № 84, 52—58 (исп.)

66131. **Новый катализатор для активации сиккативов в красках. Фулон** (Ein neuer Katalysator zur Aktivierung von Trockenstoffen in Anstrichsystemen. Foulon A.), Prakt. Chem., 1957, **8**, № 10, 322—325; Neue dtsch. Lackierer-Ltg, 1957, **8**, № 10—11; 5—6 (нем.)

Ценным катализатором для активации сиккативов является цирконий (Zr), употребляющийся в виде соединений с органич. к-тами с содержанием Zr ~ 6%. Лаки горячей сушки с Zr более тверды и имеют лучшую поверхность, устраняется различие в тоне краски, которое обусловлено колебаниями т-ры и времени сушки. Рекомендуется следующая комбинация для лака горячей сушки на основе модифицированной соевым маслом алкидной смолы с мочевиной или меламиновой смолой (в %): 0,002 Co, 0,002 Mn и 0,004 Zr или 0,002 Mn, 0,02 Ce и 0,04 Zr. Г. Цейтлин

66132. **Испытания промышленных красок. Андерсон** (Provning av industrifärger. Andersson Börje), Färg och fernissa, 1956, **20**, № 10, 199—203 (шведск.)

Общие понятия о свойствах красок (блеск, укрывистость, адгезия, эластичность, твердость, влагостойкость, сопротивление истиранию). Э. Т.

66133. **Методы испытаний. Андерссон** (Provningsmetoder. Andersson Börje), Färg och fernissa, 1956, **20**, № 10, 207—212 (шведск.)

Кратко описана аппаратура для определения блеска, укрывистости, адгезии, эластичности и твердости лакокрасочных пленок. Э. Т.

66134. **Аппарат искусственной погоды для испытания лаков. Арборио-Мелла** (Un apparecchio per le prove di invecchiamento accelerato. Arborio Melle Federico), Pitture e vernici, 1957, **13**, № 12, 859—860 (итал.)

66135. **Об использовании Британского стандарта 1006 в лакокрасочной промышленности.**— (The use of B.S. 1006 standards in the paint industry.—), J. Oil and Colour Chemists' Assoc., 1957, **40**, № 7, 544—568 (англ.)

В спецификации Британского Ин-та Стандартов 1006 : 1942 на светопрочность окрашенных текстильных материалов описана серия стандартов на синие красители для шерсти. Было установлено, что светопрочность красок зависит не только от красочного пигмента, но также от природы связующего, типа и кол-ва белого пигмента. Проведена эксперим. работа по исследованию изменения светопрочности красок, по сравнению со стандартным образцом синего красителя, и установлена возможность использования стандарта 1006 для оценки светопрочности пигментированных систем. М. Ваньян

66136. **О диспергировании пигментов в связующих. Виршинг, Хауг** (Über die Dispergierung von Pigmenten in Bindemitteln. Wirsching Franz, Haug Robert), Dtsch. Farben-Z., 1957, **11**, № 11, 436—439 (нем.)

Значения маслоемкости пигментов зависят от выбранного метода определения. Они тем меньше, чем лучше распределен пигмент в связующем. Добавки, вызывающие образование сетчатой структуры, не существенны и не в определенном направлении влияют на маслоемкость. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 41683. Г. Цейтлин

66137. **О методах испытания типографских красок. Энъя, Цутому,** Дзайрё сикэн, J. Japan Soc. Test. Mater, 1957, **6**, № 50, 738—742 (японск.)

66138. **Аппарат для испытания технических свойств типографской краски. Мацуура, Цунэо,** Дзайрё сикэн, J. Japan Soc. Test. Mater., 1957, **6**, № 50, 749—753 (японск.)

Описан аппарат для определения растекаемости типографских красок. М. С.

66139. **Электрохимический метод оценки лакокрасочных антикоррозионных покрытий. Дебуте** (Méthode électrochimique d'évaluation du pouvoir de protection d'une peinture contre la corrosion. Debouté P.), Peintures pigments, vernis, 1958, **34**, № 2, 68—72 (франц.)

Значительное увеличение электропроводности цепи «Pt — электролит — испытуемая краска» характеризуется появлением на лакокрасочном покрытии продуктов коррозии. Некоторым критерием защиты против коррозии может служить время, протекающее до начала увеличения этого показателя, при условии максим. устранения влияния состояния поверхности и различной толщины покрытий. Б. Шемякин

66140. **Электрохимическое исследование защитного действия красочных пленок. Часть 2. Окамото, Муродзуми,** Мородзуми Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1956, **24**, № 6, 259—264 (японск.; рез. англ.)

Изучение скорости разрушения красочных пленок (П) проводили путем определения частотных характеристик импеданца окрашенных стальных образцов и их изменения во времени. Электролитом являлся 3%-ный р-р NaCl. Пористость П устанавливалась по сопротивлению электролита, находящегося в ее порах. Установлено, что первая стадия разрушения тонких покрытий толщиной ~ 0,05 *мм* начинается со снижения сопротивления электролита, находящегося в порах П, затем происходит ее деформация и увеличение размеров отделившихся от металла участков поверхности. Эти явления сопровождаются образованием небольшого числа маленьких пузырей с ржавчиной под ними. В заключительной стадии разрушения П возникают пузыри большого размера. Паркеризация приводит к повышению стойкости покрытий. Обработка поверхности стали травящим грунтом эффективно повышает стойкость асфальтового покрытия. Паркери-

зация или окисление стали при 200° в течение 1-го часа несколько замедляет развитие последней стадии разрушения. Стойкость краски на основе льняного масла, обладающей повышенными адгезионными свойствами, пигментированной цианамидом свинца, увеличивалась с возрастанием степени высыхания. Часть I см. РЖХим, 1958, 47171. Е. Зарецкий

66141. Результаты испытаний некоторых химически стойких лаков и красок. Ясуока, Сакураи (Yasuoka Yoshio, Sakurai Keisuke), Хитати хёрон, Mag. Electric and Mech. Engrs, 1957, 39, № 9, 1059—1066 (чешск.)

66142. Анализ и оценка полирующих составов. Ивановский (Analysis and evaluation of polishes. Ivanovsky L.), Paint Manufact., 1957, 27, № 12, 433—435, 440 (англ.)

Краткие сведения о полирующих составах. Б. Ш.

66143. Аэрозоли, упакованные в стекло. Пиктхолл (Aerosols packed in glass. Pickthall Jack), Chem. Prod., 1957, 20, № 1, 7—9 (англ.)

Указывается, что при упаковке аэрозолей в баллончики (Б) из белой жести или Al возможна коррозия тары. Лакировка таких Б изнутри не гарантирует от возникновения очагов коррозии в порах пленки, что влечет за собой загрязнение содержимого. Сконструированы стеклянные Б с внутренним давл. 1—2 *ати*, создаваемым пропеллентом (тетрафтордихлорэтан), не подверженные коррозии. Недостатком стеклянных Б является хрупкость; при падении они разбиваются, и осколки разбрасываются на значительное расстояние. Предлагается стеклянные Б защищать покрытием пластиком толщиной 62—75 μ. Покрытие наносят погружением. М. Гольдберг

66144. К вопросу об испытаниях образцов лакокрасочных материалов. Портер (An approach to testing samples of organic finishes. Porter F. Warren), Industr. Finish., 1957, 34, № 2, 38, 40, 42, 44, 46 (англ.)

Перечень необходимых приборов и установок для оборудования лаборатории на предприятиях потребителей лакокрасочной продукции, для проверки поступающих материалов перед пуском в окрасочные цеха. К. Беляева

66145. Влияние солей и кислот на высыхание катализированных металлическими мылами литографских лаков и типографских красок. Куп (Influence of salts and acids on the metal-soap-catalysed drying of lithographic varnishes and inks. Coupe R. R.), J. Oil and Colour Chemists' Assoc., 1957, 40, № 12, 1013—1023. Discuss., 1024—1026 (англ.)

Изучали влияние солей и к-т на окисление литографских лаков на льняном масле в связи с процессом литографского печатания, при котором применяемый водн. р-р, содержащий $(NH_4)H_2PO_4$ (I), смешиваясь с типографской краской, замедляет ее высыхание. В случае, если компонент водн. фазы способен взаимодействовать с сиккативом (металлич. мылом) и активный металл переносится в эту фазу, скорость окисления уменьшается. Подробно исследовано влияние I, представлявшее практич. интерес. Найдено, что при применявшихся конц-иях I и Co-сиккативе замедление высыхания было более заметно при кислом р-ре; при фиксированном pH время высыхания увеличивалось с увеличением конц-ии I. Нейтр. соль Na_2SO_4 на время высыхания не влияла, в противоположность H_2SO_4 (с pH ~ 1,3), $(NH_4)HSO_4$ (с pH 1,5) и $NaHSO_4$ (с pH 1,4), замедлявшим высыхание; р-р с высоким значением pH $(NH_4)_2SO_4$ в смеси с NH_4OH оказывал меньшее ингибирующее влияние, чем $(NH_4)HSO_4$ или непосредственно $(NH_4)_2SO_4$. Лимонная к-та, цитраты и дубильная к-та очень сильно замедляли высыхание; р-ры нитратов, хлоридов и хроматов оказывали незначительное ингибирующее влияние. При сравнении лака, содержавшего Co-нафтенат с лаком, содержавшим другие Co-сиккативы, установлено, что хлорид и нитрат Co были достаточно эффективны, как сиккативы, в противоположность сульфату и фосфату кобальта. Библ. 18 назв. Б. Шемякин

66146. Химические свойства пигментов для типографских красок на основе смол. Такасэ (Takase Yoshimi), Гифу дайгаку когакубу кэнкю хококу, Res. Repts Fac. Engng Gifu Prefect. Univ., 1957, № 7, 76—80 (японск.; рез. англ.)

Сообщение об изучении свойств пигментов, применяемых в процессе печатания. Б. Ш.

66147. О технических требованиях к типографским краскам. Нисикиори, Моти (Дзайрё сикэн, J. Japan Soc. Test. Mater., 1957, 6, № 50, 743—748 (японск.)

66148. Печатные краски и пигменты. Пьячентини (Colori e inchiostri da stampa. Piacentini D.), Rassegna graf., 1957, № 41, 21—24; № 42, 12—13; № 44, 14—18; № 45, 21—22, № 46, 10—13 (итал.)

Общие сведения о красках, их свойствах, недостатках и применении в полиграфии. М. С.

66149. Достижения в области печати с помощью трафаретных сеток. Бигелейзен (Screen process developments. Biegeleisen J. I.), Industr. Finish., 1957, 34, № 2, 78, 80, 82, 84, 86 (англ.)

Краткий перечень достижений в области нанесения на различные промышленные изделия торговых марок, эмблем, изготовление шкал, карт, диаграмм, этикеток и т. п. с помощью печати по трафарету из шелковой сетки. Отмечается применение более прочных сеток из найлона и нержавеющей стали, автоматизация процесса печатания, а также расширение ассортимента лакокрасочных материалов. К. Беляева

66150 К. Технология неметаллических покрытий [Учебн. пособие для хим.-технол. вузов и фак.]. Дринберг А. Я., Гуревич Е. С., Тихомиров А. В., Л. Госхимиздат, 1957, 588 стр., илл., 15 р. 20 к.

66151 Д. Получение пленкообразователей на основе невысыхающих и полувысыхающих масел. Иванова А. А. Автореф. дисс. докт. техн. н., Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета, Л., 1957

66152 С. Технические условия на шеллак (Specification for seedlac. (Revised.) U.D.C. 6383264 (083.75) (54)). Инд. стандарт 15, 1956

66153 П. Получение синтетических высыхающих масел с улучшенным цветом. Мерцуэйллер, Бетс (Color improvement in preparation of drying oils. Mertzweiller Joseph K., Betts Joseph L.). [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2768984, 30.10.56

Способ получения бесцветного синтетич. высыхающего масла состоит в нагревании до 25—90° смеси (в ч.) из 75—85 бутадиена, 25—15 стирола, 200—300 инертного углеводородного р-рителя или разбавителя (кипящего в пределах 20—250°) и 20—30 алифатич. эфира с 4—8 атомами С или циклич. диэфира с 4—8 атомами С, в присутствии тонкораздробленного металлич. натрия, при 25—95° (40—85°), до полной конверсии мономеров, и продолжении нагревания в присутствии неиспользованного натрия при 50—120° в течение от 30 мин. до 1,5 часа. Б. Шемякин

66154 П. Алкидно-силиконовая композиция и способ ее получения. Миллар (Alkyd — silicone coating compositions and processes therefor. Millar Ronald L.) [The Glidden Co.]. Пат. США 2724704, 22.11.55

Композиция для получения декоративного («молот-

кового») покрытия, имеющего вид чеканенного металла, состоит из 20—80 ч. алкидной смолы (I) и 80—20 ч. силоксанола (II), растворенных в ароматич. углеводородах. I не должна содержать двойных связей в остатках поликарбоновых к-т и полиатомных спиртов, должна быть модифицирована 40—70%-ными жирными к-тами, хотя бы одного высыхающего и полувысыхающего масла и соединением типа стирола, α-метилстирола, винилтолуола (взятым в кол-ве 40—60% от веса смолы). II характеризуется наличием силоксанных связей, причем свободные валентности Si замещены CH_3-, C_6H_5- и OH-группами в различных колич. соотношениях. После растворения I и II в ароматич. углеводородах проводят соконденсацию I и II, нагревая р-р с обратным холодильником и удаляя выделившуюся воду. М. С.

66155 П. Способ получения нитроцеллюлозных лаков для лакирования окунанием. Краус (Verfahren zur Herstellung von Nitrocellulose-Tauchlacken. Kraus Alfred) [Wasag-Chemie A.-G.]. Пат. ФРГ 1000944, 27.06.57

Нитролаки получают, растворяя нитроцеллюлозу (I) в нерастворителях (разбавителях) таких, как высшие спирты, при повышенных т-рах, причем применяют преимущественно смесь пропанолов или высших спиртов, с ароматич. или хлорированными углеводородами. Р-рители подбираются так, чтобы полное растворение I проходило при т-ре не выше 70°, а гелеобразование ниже 50°, причем целесообразно добавлять пластификатор или синтетич. и природные смолы в кол-вах, не препятствующих гелеобразованию (напр., ацетофеноновая смола, циклогексаноновая смола, смола на основе малеината). Напр., состав лака (в вес. ч.): I низковязкая, сухая (содержание N 10,75%) 29,5, *н*-бутанол 15,9, изопропанол 23,6, толуол 16,2, диоктилфталат 4,8. Смесь нагревают при 75° до полного растворения I. В этот р-р, охлажденный не ниже 60°, окунают подлежащие лакированию предметы и возможно быстрее вытаскивают. Время застывания лака измеряется секундами. Г. Цейтлин

66156 П. Получение лака из раствора смолы в продутом воздухом масле, обработанном катализатором Фриделя — Крафтса. Киблер, Юкнер (Solution of resin in blown oil treated with friedel — crafts catalyst to produce varnish. Kiebler Myron W. Jr, Euchner Everett B.) [The Glidden Co.]. Пат. США 2750298, 12.06.56

Способ получения лака состоит в применении масла типа высыхающего, полувысыхающего или их смеси, напр. тунгового масла, продутого при 82—121° воздухом до достижения вязкости 3,2 *пуаз*, приготовлении гомог. в жидкой фазе смеси из такого масла с синтетич. или натуральной смолой (напр., фенольной смолой или канифолью), растворимой в масле, и обработке полученной смеси при т-ре между ∼ 20° и т-рой разложения масла небольшим кол-вом (в зависимости от типа смолы, масла, их соотношения, кол-ва р-рителя, т-ры и желаемой скорости полимеризации 0,25—4% или максимально ∼ 5%, от веса смолы) катализатора Фриделя — Крафтса, напр. борофтористоводородной к-той. Кол-во смолы в смеси должно быть достаточным для придания лаку соответствующих свойств. Катализатор потом нейтрализуют и вымывают из получаемого лакового продукта. Б. Шемякин

66157 П. Способ изготовления звукозаписывающих покрытий. Токлович, Кшеминский (Sposób wytwarzania powłok do nagrywania. Tokłowicz Marian, Krzemiński Tadeusz). Польск. пат. 39639, 15.02.57

В нитролаке растворяют воск (напр., пчелиный, церезин, либо другой с т. пл. >50°) в кол-ве 2—4% с добавлением при необходимости р-рителя (напр., ацетона или бутанола) и полученным составом покрывают плоские (листовые) материалы (напр., бумагу, картон, открытки или использованные граммпластинки) методами распыления, окунания или намазки кистью. Л. Песин

66158 П. Способ получения крахмалсодержащих водостойких связующих и покрытий, устойчивых к истиранию, и их применение. Леман, Гандон (Procédé de préparation de liants amylacés et d'enduits résistant à l'eau et au frottement, produits obtenus par ce procédé et leurs utilisations. Lehmann René-Leon, Gandon Louis) [Bozel — Maletra (Soc. industrielle de Produits chimiques)]. Франц. пат. 1120163, 2.07.56

Способ основан на действии глиоксаля или его производных на крахмалсодержащий продукт при нормальной или повышенной т-ре в присутствии р-рителя — воды. Пример (в ч.). К нейтр. или подкисленному клейстеру, состоящему из 100 картофельной муки и 500 воды, добавляют 50 глиоксаля (100%-ного) при ∼ 20°. Этот состав, смешанный с пигментами, при нанесении его на поверхность образует после испарения воды водостойкие цветные пленки с хорошей адгезией, которые можно мыть водой. Н. Аграненко

66159 П. Получение пигментной TiO_2. Таннер (Preparation of titanium dioxide pigments. Tanner Charles A.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2771345, 20.11.56

Патентуется способ очистки от металлич. и фосфатных примесей продукта (I) термич. гидролиза сульфата титана и получения из I высококачеств. пигментной TiO_2 рутильной формы, получению которой обычно мешают фосфатные примеси. Растворимый сульфат титана, полученный из ильменитных и рутильных руд, или из Ti-шлаков, обработкой их конц. H_2SO_4, гидролизуют до образования нерастворимого I, промывают до полного удаления $FeSO_4$, смешивают I в виде водн. шламма с гидратом окиси щел. металла, напр. NaOH (в кол-ве, достаточном для образования водорастворимого комплекса из примесей, но недостаточном для превращения I в титанат натрия), при доведении pH шламма до значения $\geqslant 8{,}5$; смесь нагревают при т-ре между 50° и т-рой кипения до полного растворения примесей, фильтруют, промывают обработанный щелочью I до удаления щелочерастворимых примесей, включая фосфатные примеси. Водн. шламм I, подкисленный достаточным (для уменьшения pH до значения < 4 или 2) кол-вом разб. минер. к-ты, содержащей анион, летучий при т-ре 850° (напр., H_2SO_4), вываривают в течение 1,5—3 час. до приобретения шламмом I удовлетворительной поглотительной способности по отношению к данной к-те. Продукт фильтруют, промывают до удаления кислоторастворимых примесей и прокаливают при 850—950° в смеси с небольшим кол-вом отдельно приготовленного затравочного рутила для получения пигментной TiO_2 рутильной формы. Б. Шемякин

66160 П. Процесс производства железного сурика. Марш (Process for producting red iron oxide pigment. Marsh Daniel W.) [C. K. Williams and Co.]. Пат. США 24173, 3.07.56

Процесс произ-ва железного сурика со значительно меньшим содержанием гидратационной воды, по сравнению с осажденным желтым и коричневым гидратом окиси Fe^{3+}, состоит в том, что к 0,45—0,65 *M* р-ру соли Fe^{2+} добавляют щелочь в кол-ве, необходимом для осаждения по существу всего Fe в виде гидрата закиси. Полученную суспензию нагревают до 46—63° и к нагретой суспензии добавляют 0,25—1,0 *M* р-р соли Fe^{3+} в таком кол-ве, чтобы отношение Fe^{2+} в суспензии гидрата закиси к Fe^{3+} в р-ре его соли было в пределах 1 : 1—2 : 1. Через полученную смесь продувают

воздух до эффективного окисления соединений Fe, находящихся в смеси, и до доведения pH < 3. Затем к окисдированной смеси добавляют металлич. Fe, смесь нагревают до 71—111° и продолжают добавку Fe и аэрацию до достижения требуемого оттенка суспензии пигмента, после чего подачу воздуха прекращают и пигмент отделяют от железной суспензии. В качестве щелочи рекомендуется применение NaOH, а в качестве 2- и 3-валентных солей Fe — соответствующие соли минер. к-т, напр. $FeSO_4$ и $Fe_2(SO_4)_3$, конц-ии 2-валентных солей 70—95 *г/л*, а 3-валентных 100—400 *г/л*. Окислителем может служить воздух или газ, содержащий свободный O_2; Mn и Cu в применяемом Fe могут содержаться в очень незначительных кол-вах. Продолжительность аэрации суспензии $\sim$48—160 час.
М. Ваньян

66161 П. Бронзовый пигмент и способ его получения. Ретуиш, Бабкок (Bronze pigment and method of making the same. Rethwisch Francis B., Babcock Gordon M.) [Reynolds Metals Co.]. Канадск. пат. 518577, 15.11.55

Предлагается пигментный материал, состоящий из бронзового порошка, чешуйчатые частицы которого имеют на поверхности пленку из октадециламина. Частицы пигмента могут быть покрыты с поверхности пленкой амина алифатич. ряда, имеющего $\geqslant$ 14 атомов С и мол. в. 185—300. Содержание амина должно составлять $\geqslant$ 1,5% по отношению к весу порошка.
И. Брохин

66162 П. Высыхающее масло. Томияма Синъити, Марумо Хидэо, Накадзима Акира. Японск. пат. 5977, 26.08.55

Растительное масло (М) или животный жир нагревают с двуосновной к-той (напр., с малеиновой к-той или ее ангидридом), а затем со стиролизованным М, в результате чего получают высыхающее М.
Э. Тукачинская

66163 П. Способ получения окисленных («продутых») масел. Новак (Způsob výroby oxydovaných, t. zv. foukaných olejů. Novák Josef]. Чехосл. пат. 85713, 15.06.56

Масло, нагретое до 115°, разбрызгивается и в виде капелек падает навстречу потоку воздуха, подаваемого внутрь резервуара. Этот способ можно сочетать с известным способом продувки масла воздухом в оксидаторе. Приведены описание и схема установки.
Э. Тукачинская

66164 П. Метод окраски распылением. Джувиналл (Spray coating method. Juvinall James W.) [Ransburg Electro — Coating Corp.]. Пат. США 2724661, 22.11.55

Способ электростатич. окраски изделий, имеющих участки, представляющие собой смежные расходящиеся под углом поверхности, состоит в том, что наносямый на изделие лакокрасочный материал электростатически распыляют в виде кольцеобразного факела, а изделия на заземленном конвейере транспортируют через зону окраски таким образом, чтобы линия, разделяющая упомянутые смежные поверхности, проходила тангенциально к оси кольцеобразного факела.
М. С.

66165 П. Конструкция распылительного устройства для тары под аэрозольные эмалевые краски. Энгструм (Apparatus for dispensing under pressure. Engstrum Kathleen B.). Пат. США 2774628, 18.12.56

Описание и схемы сифонного устройства для тары под аэрозольные эмалевые краски, позволяющее предупреждать засорение сопла пульверизатора агрегированными частицами пигментов во время распыления.
К. Беляева

66166 П. Аппарат для окраски ленточных материалов в катушках. Вильямсон, Сновер, Андресен, Андресен (Apparatus for coating strip material. Williamson Donald G., Snover Melvin W., Andresen Hilmar A., Andresen Raymond H.) [Williamson Adhesives Inc.]. Пат. США 2772653, 4.12.56

Описание и схемы портативной машины для одностороннего нанесения с помощью валиков декоративных, защитных покрытий или клеящих слоев на эластичные ленточные материалы — бумагу, ткань, пленки и металлич. фольгу.
К. Беляева

66167 П. Метод покрытия труб. Льюис (Method of processing pipes. Lewis Jesse M.) [Williams Brothers Co.]. Пат. США 2734832, 14.02.56

Метод нанесения защитного покрытия на внутреннюю поверхность труб (Т) большого диаметра состоит в том, что одну или несколько соединенных между собой Т окрашивают с внутренней поверхности путем надвигания Т на распылитель, представляющий собой пустотелую трубу, снабженную с одного конца соплами для распыления краски. Приведено описание установки.
А. Буров

66168 П. Способ нанесения на поверхность декоративного покрытия. Эрикс (Method of applying a decorative coating to a surface. Ericks Walter P.) [The Upson Co.]. Пат. США 2768093, 23.10.56

Патентуется быстрый и экономичный способ нанесения улучшенных узорчатых декоративных покрытий, с соответствующим цветовым эффектом, придающих поверхности декоративный вид и одновременно служащих для ее защиты. Способ заключается в последовательном нанесении сначала грунтового покрытия, состоящего из пигментированного смоляного материала, растворенного в гидрофобном органич. р-рителе, и нанесении способом распыления поверх этого еще сырого покрытия, другого покрывного разноцветного состава, состоящего из относительно небольших, с размером 0,25—2,5 *мм*, твердых частиц целлюлозного материала, покрытых р-ром пигментированного смоляного материала в органич. р-рителе (не смешивающимся с водой), диспергированных в р-рителе, состоящем преимущественно из воды. Для получения лучшего цветового эффекта целлюлозные частицы должны быть окрашены в разные цвета или в контрастирующий цвет по отношению к цвету грунтового покрытия. Покрытия высушиваются одновременно. Приведены примеры составов основного и верхнего, нитроцеллюлозного покрытий.
Б. Шемякин

66169 П. Метод покрытия поверхности полигалоидуглеводородной смолой и изделия, получаемые при этом. Уэлш (Method of coating a surface with polyhalocarbon resin and article formed thereby. Welch Pierre R.). Пат. США 2777783, 15.01.57

Патентуется метод защиты поверхности от коррозии при помощи нанесения на нее плотного с хорошей адгезией монолитного покрытия горячей сушки из многих слоев расплавленной полимерной полигалоидуглеводородной смолы (I) в смеси со второй смолой другого типа, служащей наполнителем (II). Дисперсии I содержат частицы коллоидальных размеров, затертые на воде или органич. жидкостях. В качестве I применяют политрифторхлорэтилен или политетрафторэтилен, в качестве II — силиконовую термореактивную (термоотверждаемую) смолу, продукты конденсации эпихлоргидрина с бисфенолом или фенола с альдегидом и смеси последних, высокомолекулярную термопластичную смолу или смолу фенольного типа. Первое покрытие получают из жидкой дисперсии, содержащей 0—25 или 5—70% I и 30—95 или 75—100% II. После высыхания и образования пленки наносят много дополнительных покрывных слоев на ос-

ноле жидкой суспензии, содержащей ~ 25% I и II. После высыхания и предварительного отверждения каждого такого слоя при т-ре не ниже т-ры плавления I, но ниже т-ры, отрицательно действующей на II, наносят конечное покрытие, содержащее 70—100 или 85—100% I и 0—30% II, при нанесении по крайней мере одного промежуточного покрытия, содержащего 25—70% I. Отверждение покрывного состава производят при т-ре, равной примерно т-ре плавления I. Покрытия применимы к различным поверхностям, особенно к таким металлам, как сталь, сплавы стали, алюминий и др. Б. Шемякин

66170 П. **Состав покрытия и метод его применения для металлических поверхностей. Калл** (Coating composition, method of coating metal surfaces therewith and resultant article. Cull Neville Leverne) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2768908, 30.10.56

Способ защиты металлич. поверхностей против коррозийного воздействия минер. к-т состоит в нанесении на поверхности нескольких слоев покрытия горячей сушки, которое состоит из жидкого сополимера 80% бутадиена с 20% стирола, содержащего 0,1—5% (напр., 1,8%) органосиликонового соединения — этилового эфира ортокремневой к-ты. Каждое покрытие высушивают отдельно, первое при 176°, а остальные при 204° в неокисляющей атмосфере. Приведены рекомендуемые методы полимеризации бутадиена. Б. Шемякин

66171 П. **Уплотнение сажи для типографских красок. Бек, Стокс** (Densification of ink grade carbon blacks. Beck Curt B., Stokes Charles A.) [Godfrey L. Cabot., Inc.]. Пат. США 2771347, 20.11.56

Метод получения уплотненной непылящей в красках сажи (I), для которой, в отличие от таблетированной I, не требуется применения эмульгаторов при диспергировании в связующих и которая перетирается обычно применяемыми методами, состоит в увлажнении сажи водой в кол-ве 2—12% (по весу) с последующим трамбованием полученной смеси в горизонтальном барабане, снабженном цилиндрич. стержнем с двумя эксцентричными опорами на концах. Приведены схема и подробное описание. К. Беляева

66172 П. **Мешалка для красок. Конли** (Paint mixer. Conley Ray). Пат. США 2753162, 03.07.56

Описана конструкция пропеллерной мешалки для быстрого перемешивания красок в таре непосредственно перед употреблением. К. Беляева

66173 П. **Красочная паста для шариковых ручек и штемпелей. Зыхлинский** (Farbpaste für Kugelschreiber und Stempelgeräte. Zychlinski Bruno v.). Пат. ФРГ 1002899, 1.08.57

Паста (П) состоит из компонентов: 1) продукта осаждения основного красителя [напр. Виктории чисто голубой (I)] труднорастворимыми в йоде ароматич. карбоновыми или поликарбоновыми к-тами (р-ция проводится в водн. среде, при высокой т-ре и стереохим. соотношении компонентов); 2) высококипящих нелетучих р-рителей или их полимеров (напр. высокомолекулярных спиртов или их полимеров, простых или сложных эфиров или ацеталей); 3) добавок для установки требуемой вязкости П (фенолформальдегидного конденсата, диметилацетамида). П хорошо проникает в бумагу, не расплывается, светопрочна и устойчива к маслам, жирам и поту рук. Пример (в вес. ч.): 15 продукта осаждения I бензойной к-той растворяют при повышенной т-ре и перемешивании в 50 полигликоля и 30 фенолформальдегидного конденсата. Для установления вязкости к П добавляют ~ 5% диметилацетамида. Осаждение I может проводиться также салициловой, фталевой или трикарбоновой к-тами. Н. Гарденин

66174 П. **Светопрочные и водостойкие чернила и туши. Больцау** (Lichtechte und wasserbeständige Tinten und Tuschen. Bolzau Werner) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 957586, 7.02.57

Патентуются чернила и туши, представляющие собой водн. р-ры водорастворимых солей индулиновых оснований, содержащих аминогруппы. Чернила, будучи идентичными нигрозиновым чернилам по светопрочности, превосходят их по водостойкости шрифта. Н. Гарденин

66175 П. **Палочки специального состава, обесцвечивающие чернила. Хейман, Орлеан** (Bâtonnets décolorant l'encre. Heymann Rolf, Orlean Jacob). Франц. пат. 1123390, 20.09.56

Твердый или пастообразный продукт (I) в форме палочек, вкладываемых в автоматич. ручки для обесцвечивания текста, написанного чернилами на основе анилиновых красителей, который предназначен для совместного применения с другим продуктом (II), обновляющим лицевую поверхность бумаги, подвергавшейся воздействию I, и придающего ей гладкость. I состоит (в объемн. ч.) из смеси 40—60 хлорной извести, связующего — твердого при обычной т-ре и плавящегося при ее повышении (напр., 30—55 парафина, 5—10 сандарака в порошке) и растворяющего в-ва. I в виде пасты может состоять из 50—70 хлорной извести, 5—10 сандарака в порошке и 15—25 гуммиарабика; составные части смешиваются без нагревания в среде спирта, эфира или другого р-рителя камеди. Хлорную известь можно заменять смесью лимонной и щавелевой к-т в порошке, сандарак — квасцами, камедью, декстрином и т. д., парафин — стеарином, стеаратами и т. д. I в виде пасты, предназначенный для автоматич. шариковых ручек, состоит из смеси хлорной извести, пастообразного при обычной т-ре связующего, напр., гуммиарабика или адрагантовой камеди и растворяющего в-ва. Хлорную известь можно заменять лимонной и щавелевой к-тами. В качестве II применяют (в объемн. ч.) 40—60 сандарака в порошке, 10—20 квасцов, 5—10 камеди и 30—40 парафина. Б. Шемякин

66176 П. **Красочные массы. Тольксдорф. Больцау** (Farbmassen. Tolksdorf Erich, Bolzau Werner) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 957152, 31.01.57

Полноценные красочные массы, пригодные для произ-ва чернильной пасты для автоматич. шариковых ручек, копировальной бумаги, штемпельной краски и полирующих средств, можно получить, добавляя к обычным компонентам, напр. к воску, смолам, жирным к-там, р-рителям, синтетич. в-вам и т. д., в качестве цветных (красочных) составных частей растворимые в разб. минер. к-ты индулиновые основания, содержащие свободные аминогруппы. Получаемые красочные массы имеют очень хорошую светопрочность, стойкость против стирания и не отмарывают. Пример (в частях). К затертой на 3-валковой краскотерочной машине смеси, состоящей из 100 сажи, 150 минер. масла, 50 вазелина и 30 ланолина (шерстяного жира), добавляют при перемешивании и т-ре 90—100° 20 индулинового основания и 40 олеина и сплавляют со 150 карнаубского воска. Затем всю массу несколько раз пропускают через краскотерку с обогреваемыми валами. Получаемая красочная масса особенно пригодна для произ-ва неотмарывающей, светопрочной и стойкой против стирания копировальной бумаги. Б. Шемякин

66177 П. **Несмываемая тушь для нанесения на гладкие поверхности, напр., резины, стекла, целлулоида, эмали и т. п. Филипюк** (Tusz niezmywalny do pieczętowania powierzchni gładkiej, np. gumy, szkła, celuloidu, emalii i tym podobnych. Filipiuk Henryk)

[Warszawskie Zakłady Materiałów Biurowych]. Польск. пат. 37175, 15.10.55

Тушь состоит из 90% *о*-толуидина (I) и 10% жирорастворимого нигрозина (II). Для ее приготовления I нагревают до 60°, добавляют II и непрерывно перемешивают (т-ра 90°) до полного растворения II.

Л. Песин

См. также: Жидкий каучук для покрытий 66181. Пигменты в пластмассах 66012. Дисперсность сажи 66186, 66187. Политуры 65696. Защита от коррозии (обзор) 64776. Покрытия: защитные 64813, 64828; кислотостойкие 64811; пористые 66062. Органич. р-ции полимеров 66393. Р-ции эпоксидных смол 66409. Определение азота 64252, 64253. Светорассеяние р-рами полимеров 66349. Техника безопасности при окраске 64912

КАУЧУК НАТУРАЛЬНЫЙ И СИНТЕТИЧЕСКИЙ. РЕЗИНА

Редактор *Д. М. Сандомирский*

66178. Новейшие достижения в резиновой промышленности. Смитсон (Recent advances in the rubber industry. Smithson J. A.), Rubber J., 1957, 132, № 24, 780—782, 784, 788 (англ.)

Обзорная статья. См. РЖХим, 1957, 52651.

О. Тимофеева

66179. Клей на основе наирита НТ в виде латекса. Алексеенко В. И., Бугославская Л. А., Захарченко П. И., Карапетян Н. Г., Мишустин И. У., Легкая пром-сть, 1958, № 1, 23—25

Вместо р-ра наирита низкотемпературной полимеризации в органич. р-рителях в кожевенно-обувной пром-сти можно применять клей из латекса этого полимера (ЛК). Для образования ровной клеевой пленки в ЛК вводят загуститель (карбоксиметилцеллюлоза, казеинат NH_4, мездровый клей и жидкое стекло). Дана методика определения прочности склеивания (ПС) полосок резины из СКС-30 и кирзы. Введение 0,5% мездрового клея несколько повышает ПС. ПС не ухудшается при введении в ЛК 1—4% карбоксиметилцеллюлозы или казеината NH_4. Некоторые полярные добавки (4% карбоксилсодержащего латекса СКС-30—1; 0,8% фенолформальдегидной смолы с 1% мездрового клея) повышают ПС за счет увеличения межмолекулярного взаимодействия полярных групп адгезива и резины. Введение Cl-содержащего латекса ДВХБ-70, который не изменяет полярность системы, мочевиноформальдегидной смолы и канифоли не улучшает ПС. Прессование склеек и сушка при 40—50° улучшает контакт склеиваемых поверхностей и ПС. ЛК был успешно опробован при изготовлении нескольких пар обуви.

И. Шмурак

66180. Применение радиации в резиновой промышленности.— (Radiation in the rubber industry.—), Radiation Applic., 1957, Nov., 1—3 (англ.)

Радиация может применяться для прививки каучука на поверхности сажи с целью улучшения ее совместимости с каучуком и для улучшения свойств корда. Особенно перспективно применение радиации для вулканизации. Приведен технико-экономич. расчет процесса непрерывной радиационной вулканизации прорезиненной ткани на з-де производительностью 453 *кг* ткани в 1 час. С источником Co^{60} с принятой стоимостью излучения 15 центов за 1 *кюри* стоимость вулканизации составляет 15,3 цента за 1 *кг*, а с ускорителем электронов — 12,8 цента за 1 *кг*. В будущем радиационная вулканизация может вытеснить существующие методы.

И. Туторский

66181. Жидкий каучук. Спейт (Liquid rubber. Speight C.), Rubber Developm., 1955, 8, № 1, 18—24 (англ.)

Жидкий каучук (ЖК), полученный хим. деструкцией НК, применяют в качестве мягчителя для резиновых смесей, добавки к смазкам, а также для изготовления антикоррозийных покрытий. 100 вес. ч. ЖК (вязкостью ~500 *пуаз*), смешанного с 50 вес. ч. Al порошка и 0,5—1 вес. ч. Со-сиккатива, растворяют в 200—300 вес. ч. уайт-спирита. Полученный р-р наносят с помощью кисти или пульверизацией на защищаемую поверхность и подсушивают 1 час при 180°. Полученные прочные тонкие пленки отличаются высокой термостойкостью, стойкостью к действию окислителей и большинства агрессивных сред. Наполненные смеси на основе ЖК (вязкостью ~25 000 *пуаз*) применяют для формования изделий. Смесь, приготовленную в простом открытом смесителе и пропущенную для удаления захваченного воздуха через плотно поджатые трехвалковые вальцы, заливают в нагретую металлич. форму и вулканизуют 25—30 мин. при 140°. Смеси на основе ЖК используют также в качестве связующего агента в произ-ве абразивных материалов, для изготовления печатных валиков, заливки (с последующей вулканизацией) электрич. деталей для их изоляции или предохранения от механич. повреждений.

Р. Основат

66182. Электропроводящая резина из силиконового каучука. Лонгони (Una gomma siliconica elettricamente conduttiva. Longoni Gigi), Poliplsti, 1957, 5, № 24, 11—13, 1 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Фирмой «Union Carbide» разработана новая силиконовая саженаполненная резина К-1516, обладающая электрич. сопротивлением 7—10 *ом/см*. Невулканизованную резину К-1516 можно шприцевать, каландровать и формовать. Она обладает характерной для силиконовых резин теплостойкостью. Электрич. сопротивление ее уменьшается от 7,0 до 4,7 *ом/см* при повышении т-ры от 26,5 до 160°, а при многократном изгибе (100 000 циклов) — возрастает всего на 3 *ом/см*. Вулканизация К-1516 производится в две стадии: 20 мин. в прессформах при 160—170° и 6—24 часа паром при 232—249°.

Ю. Дубинкер

66183. Получение и свойства межполимеров натурального и бутадиенстирольного каучуков. Догадкин Б. А., Кулезнев В. Н., Тарасова З. Н., Коллоидн. ж., 1958, 20, № 1, 43—51 (рез. англ.)

НК и бутадиенстирольный (БСК) каучуки экстрагировали ацетоном или метанолом, а затем пластицировали на микровальцах в среде N_2 или Ar в смеси или раздельно. Наличие межполимера подтверждалось данными по фракционированию смесей совместно и раздельно вальцованных каучуков осаждением метилэтилкетоном из бензольного р-ра, селективной вулканизацией бутадиенстирольной компоненты полихлорсоединениями или термовулканизацией. 30% НК от введенного в смесь (соотношение каучуков 1 : 1) связывается с БСК. Процесс пластикации НК и БСК в смеси в инертной среде является сопряженным, на что указывает неаддитивность изменения [η] с изменением соотношения компонентов в смеси. Сопротивление разрыву и относительное удлинение вулканизатов, содержащих межполимер, для соотношения каучуков 1 : 1 меньше, чем для вулканизатов из смеси раздельно вальцованных каучуков, сопротивление многократному растяжению в зависимости от соотношения каучуков в смеси изменяется по кривой с максимумом в области содержания 50—75% НК. В этой же области наблюдается уменьшение числа поперечных связей в вулканизатах из раздельно вальцованных каучуков по сравнению с межполимером. Клей из межполимера

обеспечивает высокую прочность связи в многослойных изделиях из НК и БСК при многократных деформациях. В. Кулезнев

66184. **О зависимости между показателем преломления и структурой полимеров углеводородов ряда дивинила. Пиотровский К. Б., Стерензат Д. Е.,** Каучук и резина, 1957, № 11, 1—3

Определение коэф. преломления полимеров дивинила, полученных полимеризацией щел. металлами, позволяет устанавливать число звеньев в положении 1,2 с точностью до 5%, а т-ру стеклования — с точностью до 3—4°. Для полиизопрена точность меньше вследствие большей скорости его окисления и различного соотношения числа звеньев в положении 1,2 и 3,4. Коэф. преломления определяют на образцах полимеров в виде предварительно подпрессованных пленок или пленок, полученных путем расплющивания небольшого кол-ва полимера непосредственно между призмами рефрактометра типа Аббе. Ю. Дубинкер

66185. **К вопросу определения мощности и распорных усилий в рабочих контактах вальцев при пластикации каучуков. Михалев М. Ф.,** Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1957, вып. 38, 228—237

Исследовали процесс вальцевания бутадиеннитрильных и бутадиенстирольных каучуков. За основной критерий изменения реологич. свойств материала принято изменение числа пластичности по Карреру, ΔПл. Зависимость величины ΔПл от режима и продолжительности пластикации описывается эмпирич. ур-нием: $\Delta\text{Пл} = K[MDi^{-1}]^{b}\Phi^{e}$, где K — коэф., зависящий от типа каучука и исходной пластичности; M — суммарное число оборотов валка, D — диаметр быстроходного валка; i — величина зазора; Φ — величина фрикции; b и e — эмпирич. коэф., зависящие от типа каучука. Для определения величины потребляемой мощности предложена ф-ла вида: $N = K_1\gamma\omega(L/D)^{0,76}D^4(i/D)\text{Пл}^{m}\Phi^{0,2}(d/D)^{q}$, где K_1 — коэф., зависящий от типа материала; γ — уд. в. каучука; L — ширина ленты каучука на валках; ω — угловая скорость быстроходного валка; m и q — коэф., зависящие от типа каучука, d/D — отношение диаметра валков, на которых определены константы к диаметру валка вальцев, для которых производится расчет. Величину распорных усилий P предложено определять по ф-ле: $P = K_2\gamma(L/D)^{0,7}D^3\text{Пл}^{n}(i/D)^{b}(d/D)^{s}$, где K_2 — коэф., n, b и s — эмпирич. константы, зависящие от типа каучука. Р. Торнер

66186. **Оценка дисперсности сажи по данным электронно-микроскопических исследований. Быстров Е. Н.,** Газ. пром-сть, 1957, № 12, 20—26

Описан метод статистич. обработки результатов измерений размеров частиц сажи (С), для разработки которого использованы электронные микрофотографии 56 образцов различных С при увеличении 20 000—95 000. Распределение размеров частиц практически точно подчиняется логарифмически нормальному закону, причем дисперсия β для большинства образцов печной, канальной, форсуночной, ламповой и ацетиленовой С равна 1,4—1,6 и лишь для некоторых термич. саж достигает 1,9. Для характеристики С (без учета ее вторичной структуры) достаточно определять β и один из средних диаметров. Эти два параметра позволяют однозначно определять все остальные средние диаметры, уд. поверхность, уд. число частиц и кривые распределения по любому параметру. Если С оценивается по уд. поверхности или уд. числу частиц и дисперсии β, то необходимо знать также плотность частиц. Ю. Дубинкер

66187. **Физико-химические методы контроля качества сажи. Печковская К. А., Орловский П. Н., Шедид-Хуземи Н. А., Гольдман Э. И., Симановская С. А., Куприянова В. Л.,** Тр. Н.-и. ин-та шин. пром-сти, 1957, сб. 4, 143—154

Степень дисперсности саж (С) определяли колориметрич. по изменению оптич. плотности суспензии С в воде. Существует корреляция между колориметрич. числом и сопротивлением разрыву: чем выше первое, тем больше последнее для различных типов С. Измерение оптич. плотности производили на фотоэлектроколориметре ФЭК-М. Степень структурирования С определяли по абсорбции масла частицами С, входящими в состав первичного агрегата. Чем выше «масляное число», тем больше модуль резины. Хим. природу поверхности С можно характеризовать кол-вом летучих, элементарным составом и pH конц. водн. суспензий. С, освобожденная от летучих обработкой в атм. H_2 при 900°, ускоряет вулканизацию. С, окисленная при 400°, значительно снижает скорость вулканизации. Степень загрязненности С исходным сырьем, продуктами его неполного распада или продуктами его конденсации можно оценивать по оптич. плотности бензиновых экстрактов, полученных при ~ 20°. Г. Бродский

66188. **Приспособление для вулканизации автомобильных камер. Олейников Ф. Г.,** Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 11, 38

Описан аппарат для вулканизации автомобильных камер, отличающийся наличием жидкостной системы обогрева, в которой в качестве теплоносителя применено минер. масло с т-рой вспышки 150—200°. Р. Торнер

66189. **Работа Центральной лаборатории Ярославского шинного завода. Богуславский Д. Б.,** Каучук и резина, 1957, № 11, 21—33

Важнейшими результатами работы Центральной лаборатории являются: изготовление смесей по активированным режимам (раннее введение сажи), пластикация НК с применением каптакса, освоение поточных линий для изготовления деталей автошин, применение нетермопластицированного масляного СКС и замена горячего воздуха паром и водой в варочных камерах. Улучшение эксплуатационных свойств автошин путем повышения износостойкости протектора достигается увеличением дозировок активных саж, применением двухслойного протектора и повышением прочности связи между резиной и кордом, а также между слоями различных резин. Опытные составы для прописки корда на основе карбоксилсодержащих материалов повышают ходимость шин на станках примерно в 4 раза. Ю. Дубинкер

66190. **К вопросу о распределении резин в отдельных деталях автомобильных покрышек. Паничев А. Д.,** Уч. зап. Ярославск. технол. ин-та, 1957, 2, 173—192

При исследовании принципов построения шинной рецептуры исследовали большое кол-во отечественных и зарубежных автопокрышек, проводили критич. оценку совместной работы протекторной и брекерной резин на модельных образцах при циклич. изгибе на режиме с заданной амплитудой деформации и станочные испытания опытных автопокрышек. Проводили статич. и динамич. испытания каркасных, брекерных, прослоечных и протекторных резин. При статич. испытаниях определяли сопротивление разрыву, раздиру при 20 (до и после старения), 40, 70 и 100°, сопротивление истиранию, твердость, уд. в. При динамич. испытаниях определяли: 1) эластичность по упругому отскоку, 2) теплообразование при многократных деформациях, 3) коэф. механич. потерь и динамич. модуль при 20°, 4) работоспособность многослойных резиновых модельных образцов на изгиб. В настоящее время практически в шинной пром-сти применяют три схемы распределения резин из НК и СК по жесткости (Ж) в каркасе, брекере и протекторе: 1) Ж брекерной резины ниже Ж протекторной, но выше Ж каркасной, 2) Ж брекерной резины меньше Ж каркасной и протекторной резин, 3) Ж брекерной резины

выше Ж других резин. Изменение Ж той или иной резины достигается изменением дозировок наполнителей (ZnO, сажа). Для обеспечения максим. динамич. прочности покрышки желательно применять первую схему. В ряде случаев целесообразно вводить резиновые прослойки между брекером и каркасом или протектором, особенно при совместной работе сажевых вулканизатов из СКБ и СКС-30А. Н. Палов

66191. **Реохордный экстензиометр для определения удлинения резин при испытаниях на растяжение. Вотинов М. П., Кувшинский Е. В.,** Приборы и техн. эксперимента, 1957, № 5, 122—123

Описан экстензиометр с реохордным преобразователем для измерения удлинения резиновых образцов в виде лопаток. На однородной части резинового образца на расстоянии 10 *мм* друг от друга крепятся с помощью пружинных зажимов две подвижные дюралевые каретки, на концах которых находятся текстолитовые колодки. Через отверстия в колодках пропущены две натянутые вдоль образца нихромовые проволоки, являющиеся одновременно и направляющими для движения кареток и реохордами реостатного преобразователя. В колодках закрепляются электрич. контакты, скользящие по проволокам. Контакты нижней каретки электрически замкнуты проводником, а контакты верхней каретки соединены с плечами моста. При растяжении образца расстояние между верхними и нижними контактами меняется, что приводит к изменению сопротивления цепи из нихромовых проволок и, следовательно, к появлению тока в индикаторной диагонали моста. Изменение тока регистрируется миллиамперметром или осциллографом. Если сопротивление реохорда реостатного преобразователя мало по сравнению с сопротивлением плеч моста, то ток в индикаторной диагонали и расстояние между каретками (длина рабочего участка образца) связаны практически линейной зависимостью, справедливой до λ 9. Экстензиометр позволяет измерять удлинение при скоростях растяжения 100—400% в сек. и при т-рах от —15 до 85°). М. Хромов

66192. **Определение сопротивления разрыву резины на образцах уменьшенных размеров. Цыдзик М. А., Лукомская А. И.,** Тр. Н.-и. ин-та шин. пром-сти, 1957, сб. 4, 138—142

Применение образцов уменьшенных размеров (общая длина 55 *мм*, ширина рабочей части 2 *мм*, длина рабочего участка 12,5 *мм*, толщина 1 *мм*) для испытания на разрыв имеет ряд преимуществ по сравнению с испытанием по ГОСТ 270-53. При этом облегчается заготовка образца, улучшается подшлифовка, уменьшается разброс показателей. Описан станок для подшлифовки образцов. Г. Бродский

66193. **Получение при помощи сжимающих пластометров данных, характеризующих пласто-эластические свойства каучуков и резиновых смесей. Генгринович Б. И.,** Тр. Н.-и. ин-та шин. пром-сти, 1957, сб. 4, 101—112

Общая деформация каучуков и сырых резиновых смесей под действием сжимающей нагрузки состоит из 2 ч.— высокоэластич. и необратимой пластич: $Э = Э_{ВЭ} + Э_n$. Характеристиками пласто-эластич. свойств должны быть соотношение деформаций $Э_n/Э$ или $Э_{ВЭ}/Э$ и модуль $E = \sigma\lambda/Э$ или $E_{ВЭ} = \sigma\lambda/Э_{ВЭ}$, где σ — начальное напряжение, λ — относительная длина. Испытания необходимо проводить на приборах, обеспечивающих постоянство длительности деформации и ее величину. Из существующих приборов таким является только дефометр. Г. Бродский

66194. **Усовершенствование метода определения ползучести резин при растяжении в условиях повышенной температуры. Цыдзик М. А., Лукомская А. И.,** Тр. Н.-и. ин-та шин. пром-сти, 1957, сб. 4, 113—125

Описана новая методика определения ползучести при повышенной т-ре под действием растяжения. Зависимость логарифма ползучести от обратной т-ры проходит через минимум. Относительная ползучесть уменьшается с увеличением толщины образца. Г. Бродский

66195. **К лабораторной оценке технологических свойств резиновых смесей (Методологические вопросы). Лукомская А. И., Орловский П. Н., Цыдзик М. А., Богатова С. К.,** Тр. Н.-и. ин-та шин. пром-сти, 1957, сб. 4, 86—100

Сопоставлены показатели сжимающих пластометров (типа Вильямса и дефометра), выдавливающего (режим заданной скорости деформации) и сдвигового модифицированного пластометра Муни (ВР-1) с технологич. свойствами сажевых резиновых смесей. Лучшую корреляцию дает ВР-1. Он позволяет оценивать усадку, состояние поверхности и скорчинг смесей, а также относительную мощность, потребляемую оборудованием при их обработке. А. Лукомская

66196. **Методические вопросы испытания резины на усталость при многократном нагружении. Резниковский М. М., Присс Л. С., Хромов М. К., Вострокнутов Е. Т.,** Тр. Н.-и. ин-та шин. пром-сти, 1957, сб. 4, 5—35

Обзорная статья. Библ. 19 навз. Г. Б.

66197. **О методах динамических испытаний резин (Обзор литературы). Лукомская А. И., Резниковский М. М.,** Тр. Н.-и. ин-та шин. пром-сти, 1957, сб. 4, 36—61

Обзорная статья. Библ. 93 назв. А. Л.

66198. **Основные принципы разработки методов определения прочности связи между слоями резины и между резиной и кордом в динамических условиях. Лукомская А. И., Слонимский Г. Л., Цыдзик М. А.,** Тр. Н.-и. ин-та шин. пром-сти, 1957, сб. 4, 62—85

Обзорная статья. Библ. 24 назв. Г. Б.

66199. **Методы испытаний эбонита в готовых изделиях при повышенной температуре. Цыдзик М. А., Иванова С. А., Лукомская А. И., Басаргина Т. Н., Пояркова А. Д.,** Тр. Н.-и. ин-та шин. пром-сти, 1957, сб. 4, 126—137

Описаны методы определения: твердости эбонита (Э), его сопротивления изгибу, прочности связи Э с металлом путем отрыва, тоже в готовом изделии, прочности связи Э с резиной в готовом изделии. Методы дают удовлетворительную точность и позволяют определить т-ру перехода Э в каучукообразное состояние при заданной скорости его деформации. А. Лукомская

66200. **Метод и результаты испытания резиновых прокладок на герметичность при низких температурах. Бартенев Г. М.,** Тр. Н.-и. ин-та резин. пром-сти, 1957, сб. 4, 71—78

Описана установка для испытания на морозостойкость кольцевых резиновых прокладок прямоугольного сечения, состоящая из микрометрич. пресса, который служит для создания заданной деформации прокладок, вакуум-насоса, манометра Мак-Леода и системы охлаждения. Т-ра потери герметичности (ТПГ) определяется по резкому повышению давления в системе, подсоединенной к ограниченному кольцевой прокладкой и плитами пресса объему, в котором перед началом охлаждения создается разряжение в 10^{-3} *мм* рт. ст. Второй вариант установки отличается тем, что ограниченный испытуемой прокладкой объем соединен с баллоном сжатого N_2. Манометр Мак-Леода заменен U-образным вод. манометром. Момент потери герметичности определяется по резкому падению давления. Приведены результаты испытаний кольцевых прокла-

док, изготовленных из модельных и технич. резин. С уменьшением скорости охлаждения и увеличения степени сжатия ТПГ понижается. Изменение перепада давлений в диапазоне 1—15 *атм* не оказывает существенного влияния на ТПГ. Сопоставление ТПГ с т-рой морозостойкости, определенной по потере эластичности (стандартный метод), показывает, что эти т-ры не совпадают, хотя в ряде случаев близки по величине. Р. Торнер

66201. О методике **исследования уплотняющих свойств резиновых прокладок. Лепетов В. А., Новиков** В. И., Тр. Н.-и. ин-та пром-сти, 1957, сб. № 4, 79—89

Описана эксперим. установка для определения механич. и уплотняющих характеристик резиновых прокладок. Она представляет собой рычажно-винтовой пресс, снабженный автоматич. системой поддержания заданного усилия, с помощью нормально разомкнутого контакта, расположенного у коромысла весов и замыкающегося при уменьшении напряжений сжатия в испытываемом образце. При этом включается электродвигатель механизма передвижения верхней плиты, которая, опускаясь, деформирует испытуемый образец до тех пор, пока нагрузка на него не станет равна заданной и коромысло весов не встанет в первоначальное положение. Прибор позволяет определять зависимость между величиной деформации и напряжением сжатия прокладок, учитывающую коэф. формы, исследовать релаксацию напряжения и ползучесть резиновых прокладок, а также производить гидравлич. испытание уплотняющей способности прокладок. Максим. усилие сжатия, обеспечиваемое конструкцией, 5 *т*. Скорость опускания верхней плиты 25—125 *мм/час*. Возможные размеры испытываемых образцов: диам. 150 *мм*, толщина до 450 *мм*. Р. Торнер

66202 К. **Химия натурального и синтетических каучуков. Фишер** (Chemistry of natural and synthetic rubbers. Fisher Harry Linn. New York, Reinhold; London, Chapman and Hall, 1957, vii, 208 pp., ill., 52 sh) (англ.)

См. также: Латексно-битумная композиция 63971. Сажа 66021. Пластификаторы и антиоксиданты 66020, 64269. Природа поверхности частиц латекса гевеи 66361. Полимеризация 2-хлорбутадиена 1,3 66368. Кинетика взаимодействия озона с резиной 66389. Ядерный магнитный резонанс в каучуке 66354. Покрытия для полов 66093

ИСКУССТВЕННЫЕ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Редактор *В. А. Деревицкая*

66203. **Молекулярная и надмолекулярная структура волокон. Сен** (The molecular and fine structural basis. Sen K. R.), Jute and gunny Rev., 1957, 9, № 2, 1155—1157, 1159—1161 (англ.)

Популярная лекция о строении высокополимерных соединений. Л. Беленький

66204. **Поливинилхлоридное волокно ровиль. Хокстедтер** (Rhovyl — polyvinyl chloride fibers. Hochstaedter L.), Text. Res. J., 1958, **28**, № 1, 78—85 (англ.)

Получение, свойства и применение четырех типов поливинилхлоридных волокон — ровиль 55, 30, 15 и ровиль Т (усадка этих волокон составляет 55, 30, 15 и 0%, соответственно). А. Волохина

66205. **Исследование проникания осадительной ванны через слои вискозы. Вронский** (Badania nad przenikaniem kwaśnej kąpieli przez warstwy wiskozy. Wroński Mieczysław), Zesz. nauk. Uniw. łódzk., 1957, Ser. 2, № 3, 171—175 (польск.; рез. русск., англ.)

С помощью стеклянного электрода исследовались скорость проникновения осадительной ванны через слои вискозы. Полученные эксперим. кривые зависимости pH от времени соприкосновения слоя вискозы, находящегося на электроде, с осадительной ванной, имеют три небольших изгиба. Первый соответствует нейтр-ции NaOH и образованию Na_2SO_4 и Na_2CO_3, второй — разложению этих солей, третий — уменьшению конц-ии водородных ионов. Исходя из представления, что через образовавшийся слой гидратцеллюлозы происходит двусторонняя диффузия — NaOH из вискозы в осадительную ванну и H_2SO_4 из осадительной ванны в вискозу и вместе с тем происходит постоянное смещение нейтрализованной зоны в глубь вискозного слоя, выведено ур-ние независимости времени проникновения к-ты через слой вискозы от толщины нейтрализованного слоя: $t \cdot D_н C_н / C_{он} = x^2/2$, где $C_н$ и $C_{он}$ — конц-ии к-ты и щелочи, x — толщина нейтрализованного слоя, $D_н$ — коэф. диффузии к-ты. Сопоставление полученных эксперим. данных с теоретич. из ур-ния дает довольно хорошее совпадение и доказывает, что времена нейтр-ции относятся друг к другу как квадраты толщин нейтрализованных слоев. Э. Натхан

66206. **Определение ксантогенатной серы в вискозе. Дакс, Файфер** (Determination of xanthate sulfur in viscose. Dux J. P., Phifer L. H.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 12, 1842—1845 (англ.)

Предлагается быстрый и точный метод определения γ-ксантогената целлюлозы в вискозе путем продавливания вискозного р-ра через колонку с ионообменной смолой (для удаления других серусодержащих в-в) и измерении адсорбции УФ-лучей при 303 *mμ*. Для пересчета полученных данных на величину γ-ксантогената целлюлозы проводят калибрование с помощью обычного весового сульфатного метода и метода Самюэльсона-Гэртнера. А. Волохина

66207. **Определение серы и ее соединений в вискозном шелке. Морис** (The determination of sulfur and its compounds in rayon. Maurice M. J.), Text. Res. J., 1957, **27**, № 10, 774—782 (англ.)

Приведены методики определения элементарной S, сульфида, ксантогената, сульфата, суммы ксантогената и сульфита, суммы сульфида, S и сульфата, а также общей S. А. Волохина

66208. **Акрильное волокно акрилан. Куровский** («Acrilan» acrylic fibre. Kurowski H. B.), Hosiery Times, 1958, **31**, № 345, 68—71, 73 (англ.)

Свойства полиакрилонитрильного волокна акрилан и особенности его переработки в трикотажные изделия и ткани с высоким ворсом. А. Волохина

66209. **Поливинилхлорид. XXVIII. Удельный вес и кристалличность поливинилхлоридного волокна. XXIX. Точки максимума на кривой усадки поливинилхлоридного волокна. Имото, Накаи** (Imoto Tatsuya, Nakai Yutaka), Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Inds, Japan, 1957, **13**, № 12, 808—816 (японск.; рез. англ.)

XXVIII. Измерения при 30° уд. веса поливинилхлоридного волокна (В), вытянутого на различную величину, показали, что имеется линейная зависимость между уд. весом и величиной вытяжки. На основе полученных данных определялась степень кристалличности В. Размеры кристаллов В, согласно данным рентгенографич. исследований, оказались равными: $a = 10{,}1$A, b (период волокна) = 5,1A, C = 5,6A, β (угол наклона) = 78°. Выведена эмпирич. ф-ла, характеризующая зависимость кристалличности (X) от вытяжки (L): $X = 1{,}37\ L - 0{,}48$.

XXIX. Деформация, образующаяся при термич. усад-

ке В, является результатом собственно термич. усадки и ползучести под действием груза, применяемого для распрямления и замера длины В. Выведены отношения, характеризующие зависимости между точкой максимума на кривой усадки и величинами действующего груза, т-ры и вытяжки. Часть XXVII см. РЖХим, 1958, 9966. А. Роговина

66210. Влияние температуры на начальный модуль растяжимости увлажненных волокон. Гатри (The effect of temperature on the initial tensile modulus of some wet fibres. Guthrie J. C.), J. Text. Inst. Trans., 1957, 48, № 6, 193—200 (англ.)

Исследованы изменения начального модуля растяжимости (МР) сухих и увлажненных волокон: целлюлозных (хлопок, вискозный шелк обычный и упрочненный), ацетатного, синтетич. (акриловых, полиэфирных, полиамидных) и белковых в интервале т-р 22—100°. Ряд измерений выполнен при т-рах до 140° (в жидком парафине). Измерения производились на элементарных волокнах с помощью регистрирующего динамометра Клиффа (Meredith R., J. Text. Inst., 1947, 38, 15). Величину МР определяли по начальному наклону кривых зависимости растяжения от уд. нагрузки. Для ликвидации скрытых напряжений волокна выдерживались (до испытания) 1 час. в дистил. воде при 22°, затем высушивались на воздухе в стандартных условиях. Для вискозного шелка МР снижается при увлажнении ($6{,}62 \cdot 10^{10}$ и $0{,}57 \cdot 10^{10}$ *дн/см²* соответственно на воздухе и в буферном р-ре с рН 7 при 22°); изменение т-ры оказывает значительно меньшее влияние. В жидком парафине при 140° МР равен $5.07 \cdot 10^{10}$ в результате обезвоживания. Для хлопка МР снижается при увлажнении и повышении т-ры в меньшей мере, чем для вискозы. Синтетич. волокна, напротив, весьма чувствительны к т-ре. На ацетатное волокно изменение влажности на 1% оказывает такое же влияние, как повышение т-ры на 4,5°. У белковых волокон МР снижается при повышении т-ры и увеличении рН жидкой среды. Отмечено значение исследованных свойств волокон для процессов крашения и декатировки. Л. Беленький

66211. Изучение термических свойств волокнистых материалов. I. О теплопроводности волокнистых материалов. Хорикоси (Horikoshi Genichi), Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Inds, Japan, 1957, 13, № 12, 801—807 (японск.; рез. англ.)

Определялась теплопроводность волокнистых материалов при различных объемных долях волокна и давлении воздуха. Показано, что теплопроводность волокнистых материалов быстро уменьшается с увеличением объемной доли волокна. С удалением воздуха из материала кажущаяся теплопроводность материала уменьшается до некоторого постоянного значения, которое зависит от объемной доли волокна. Чем меньше объемная доля волокна, тем выше давление воздуха. Выведено ур-ние, позволяющее определить истинную теплопроводность волокна в зависимости от его кажущейся теплопроводности и объемной доли. Показано, что теплопроводность волокнистых материалов уменьшается с уменьшением диаметра волокна. А. Роговина

66212 П. Способ получения оксиэтилцеллюлозы (Procédé de préparation de l'hydroxyéthoxycellulose) [Rayonier, Inc.]. Франц. пат. 1125444, 30.10.56

Патентуется способ получения оксиэтилцеллюлозы (ОЭЦ), пригодной для получения прочных нитей и прочных и прозрачных пленок, обработкой целлюлозы (Ц) водн. р-ром NaOH и р-цией образующейся однородной щел. Ц с окисью этилена (I) до содержания оксиэтиловых групп 2—8% (в частности 3—5% или 3—4%), причем получаемая ОЭЦ почти нацело растворяется в 5%-ном водн. р-ре NaOH и практически не растворяется в воде. Из ОЭЦ можно получать пленки и волокна осаждением в кислой ванне р-ра смеси ксантогената Ц и ОЭЦ в водн. р-ре NaOH. Напр., бесконечный лист Ц пропитывают при 25° 20%-ным р-ром NaOH, получая однородную щел. Ц, содержащую 35% Ц и 17,2% NaOH. Лист щел. Ц пропускают через камеру, в которую подают газообразную I с расчетом на образование ОЭЦ с степенью замещения 3%. Лист ОЭЦ растворяют в разб. р-ре NaOH при ~ 0° и получают р-р ОЭЦ, содержащий 8% ОЭЦ и 7% NaOH, его замораживают и после оттаивания формуют чрезвычайно прозрачные пленки с вязкостью, соответствующей степени полимеризации 200—400 без заметных потерь в-ва, отличающиеся от торговых образцов значительно меньшей вязкостью и коэф. набухания 500 вместо 900, а также (в сухом состоянии), сравнительно с продажным целлофаном, высокой прочностью на разрыв, на удар и на изгиб. Ю. Вендельштейн

66213 П. Растворы полипирролидона. Кроутер (Solutions of polypyrrolidone. Crowther Milton) [Arnold, Hoffman & Co., Inc.]. Пат. США 2734043, 7.02.56

Патентуемый состав представляет собой р-р полипирролидона (I) в безводн. или очень крепкой (98—100%) НСООН (на 1 вес. ч. **I**, $\leqslant$ 3 вес. ч., предпочтительно 1,5 ч. НСООН). Полученный р-р разбавляют алифатич. или хлоралифатич. к-тами с 2—4 атомами С, не растворяющими I (напр., CH_3COOH или CH_2Cl-СООН). Растворение I в НСООН проводят простым смешением предпочтительно при т-ре 30—50°. Относительная вязкость применяемого I 2,5—10; лучше 3—6. Для разбавления р-ра I в НСООН берут на 1 вес. ч. I 1—40 вес. ч. алифатич. или хлоралифатич. к-ты. Полученные р-ры хорошо сохраняются и дают гибкие, прочные, легко окрашиваемые пленки и волокна. В составы можно добавлять наполнители, пигменты, красители и синтетич. смолы. 2 вес. ч. I (с относительной вязкостью 4 для 1% р-ра в *м*-крезоле) смешивают с 3 ч. безводн. НСООН (или 98—100%); затем добавляют 1 ч. лед. CH_3COOH. Смесь перемешивают до полного растворения I и оставляют стоять до полного исчезновения пузырьков. Из полученной массы получают гибкую пленку. После стояния в течение 2 недель вязкость полученного р-ра не изменяется, полученные пленки также гибки, высокопрочны. В других примерах лед. CH_3COOH заменяют пропионовой, масляной или монохлоруксусной к-той. Пленки имеют широкое и разнообразное применение, напр. как диализаторы и как упаковочный материал для пищевых продуктов. Указанные р-ры I могут применяться для прядения волокон и для покрытий натуральных и синтетич. волокон, как, напр., найлона, хлопка, шерсти, стекла. Кроме того, в виде водн. дисперсии и эмульсий р-ры I применяют как вспомогательные в-ва в текстильной пром-сти. Е. Зиллер

66214 П. Производство цветного медноаммиачного волокна. Юкавахин, Сакамото, Масатоси, Коикэ, Мицуо [Асахи Касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 3168, 12.05.55

В случае применения для крашения в массе медноаммиачного волокна нерастворимых красителей получается волокно с неравномерным окрашиванием. Предлагается вводить в прядильный р-р растворимый краситель, который при взаимодействии с Cu^{2+} переходит в нерастворимую форму. При этом удается получить равномерное окрашивание, которое устойчиво к стирке и светопогоде. Напр., приготавливают прядильный р-р, содержащий 9% целлюлозы, 8,1% NH_3 и 3,6% Cu и восстановитель для предотвращения окислительной деструкции целлюлозы. Затем постепенно

добавляют р-р красителя бензо-прочный DDL (2% красителя от веса целлюлозы), после чего р-р перемешивают в течение 1 часа. Волокно формуют обычным способом. Ким Хван

66215 П. **Улучшенный способ придания нерастворимости искусственным белковым волокнам. Кеггин, Хей** (Improvements in or relating to a method for insolubilising artificial filaments. Keggin James Fargher, Hay Ronald John) [Imperial Chemical Industries Ltd.]. Англ. пат. 742001, 14.12.55

В процессе формования волокна белок обрабатывают р-рами, содержащими ионы F. Напр., р-р белка земляного ореха, содержащий 20% белка, 1,1% NaOH и 78,9% воды, продавливается в коагуляционную ванну состава: 200 *г/л* Na_2SO_4, 10 *г/л* NaF и 20 *г/л* H_2SO_4. Полученное волокно обрабатывают при натяжении в течение 7 мин. р-ром, содержащим 220 *г/л* Na_2SO_4, 10 *г/л* NaF (pH 3—9), а затем в течение 5 мин. р-ром 200 *г/л* Na_2SO_4, 10 *г/л* NaF, 15 *г/л* CH_2O (pH 2,3—7,0) при 50°. Р-р для дубления волокна содержит: 350 *г/л* Na_2SO_4, 15 *г/л* CH_2O, 0,50 *г/л* NaCl и 275 *г/л* H_2SO_4 и имеет т-ру 23—90°. Описана схема аппаратурного оформления процесса формования волокна. Полученное волокно устойчиво при 97° к действию р-ра, содержащего 0,1% H_2SO_4 и 0,25% Na_2SO_4, при погружении на 90 мин. Кроме того, это волокно имеет бо́льшую степень белизны по сравнению с аналогичным волокном, спряденным без применения фторсодержащих в-в. А. Волохина

66216 П. **Волокнистый материал для усиления изделий из пластмасс. Мейрик, Парри** (Předměty z vláknitých hmot, vyztužené vláknitým materiálem. Meyrick Thomas James, Parry Edryd Gwylfa). Чехосл. пат. 85485, 1.02.56

Изделия из пластмасс, НК, СК или других синтетич. в-в усиливают материалом, содержащим или состоящим из волокон, пряжи или ткани из ароматич. высокополимерного полиэфира, получаемого нагреванием гликоля $HO(CH_2)_nOH$ (*n* — целое число от 2 до 10) с терефталевой к-той или ее производными. Способ отличается тем, что усиливающий материал из ароматич. полиэфира предварительно обрабатывают красителем (К) или в-вом, вызывающим набухание; обработку ведут в водн. р-ре или дисперсии при повышенной т-ре (80—100°). В качестве К и в-в, вызывающих набухание, могут быть применены К для ацетатного шелка, являющиеся производными аминоантрахинона или аминоазобензола; К для меха, относящиеся к ряду фенилендиамина или аминофенола; основные К, напр. трифенилметановые, азиновые, оксазиновые, тиазиновые и азо-К, содержащие аминогруппы; лейкосульфоэфиры кубовых К; азо-К; фенол, *м*-крезол, *м*-метоксифенол, β-нафтол, пирокатехин, α-нафтиламин, гуанидин, анилин и его водорастворимые соли, β-нафтойная, салициловая и метакриловая к-ты, диметил- и диэтилформамид, диметилацетамид, *n*-толуолсульфамид, меламин, бензиловый спирт, ацетофенон, циклогексанон, глутаро-, адипо- и лактонитрил, этиленциангидрин, нитробензол, тетрахлорэтан, трикрезилфосфат и тетраметилсульфон. Напр., 5 ч. шинного корда из полиэтилентерефталата обрабатывают 20 мин. при 60° в ванне, содержащей 0,02% продукта конденсации алкилфенолэтиленоксида и NH_3, отжимают, ополаскивают водой, обрабатывают 90 мин. при 85° в ванне из 0,05 ч. 4-нитро-4-аминоазобензола и 250 ч. воды, промывают, сушат, погружают в 3%-ный р-р *n,n'*-дикарбамидодифенилметана в CH_2Cl_2 и сушат 30 мин. при 100°. Для приготовления листа 187 × 62 × × 3 *мм* берут (вес. ч.) вулканизированный каучук 100, ZnO 50, стеарин 2, еловый деготь 2,5, серу 2,75, меркаптобензотиазол 0,75, фенолформальдегидный конденсат (антиоксидант) 1; на одну сторону наносят толстую хлопчатобумажную ткань (425 *г/м²*), на которую предварительно навальцовывают тонкий слой вышеуказанной смеси, на другую сторону кладут слой корда и вулканизуют 30 мин. при 141°. При испытании получена прочность на отрыв корда (*кГ/см* ширины) 3,6 для обработанного по описанному способу, 0,9 для необработанного и 1,19 для обработанного диизоцианатом. Другие варианты обработки в соответствии с данным патентом дают прочность на отрыв корда 2,97—5,62 *кГ/см*. В. Пахомов

См. также: Контроль загрязнений воздуха на з-де полупродуктов найлона 64901

ЦЕЛЛЮЛОЗА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ. БУМАГА

Редактор *А. П. Хованская*

66217. **Пути дальнейшего развития деревообрабатывающей и целлюлозно-бумажной промышленности Эстонской ССР. Кулль Э., Кадак А.,** Коммунист Эстонии, 1958, № 4, 64—72

66218. **Доступность и стоимость древесины твердых пород, разводимых на северо-западе США. Кларк** (Availability and cost of pacific Northwest native hardwoods. Clark Donald H.), Tappi, 1957, 40, № 1, A130—A133 (англ.)

Рассмотрены запасы и стоимость древесины (Д) твердых пород в северо-западных штатах США (главным образом — тополь, красная ольха, клен крупнолистный и береза). С учетом возобновляемости насаждений за 40 лет полагают, что указанные породы могут обеспечить ежегодно ~ ¼ млн. *м³* деловой Д для лесопиления и ~ 200 000 *м³* Д для произ-ва целлюлозы (Ц). Для использования отходов лесопиления в произ-ве Ц имеет перспективы хим. снятие коры с деревьев до их обрубки (в опытных работах с успехом применен р-р мышьяковистокислого Na); проводятся работы с другими токсич. в-вами. А. Закощиков

66219. **Исследование древесины лиственных пород как сырья для получения целлюлозы. 2. Сульфатная целлюлоза из осины (*Populus tremula* L.) и черной ольхи (*Alnus glutinosa* L. Gaernt.). Брун, Альскут, Петтерссон-Фернхольм** (Investigations of porous wood as pulp raw material. 2. Sulphate pulps of aspen (*Populus tremula* L.) and black alder (*Alnus glutinosa* (L.) Gaernt.). Bruun Henrik H., Ahlskog Bo, Pettersson-Fernholm Folke), Paperi ja puu, 1958, 40, № 2, 35—37, 39—40, 42—43 (англ.; рез. шведск., финск.)

После второй мировой войны использование древесины (Д) лиственных пород (березы, осины, ольхи) для произ-ва целлюлозы (Ц) получило особое значение. Годовой прирост Д этих пород в Финляндии составляет ~ 46,0 млн. *м³*, из которых ~ 82—84% приходится на долю березы. Приведены данные о морфологич. структуре Д, свойствах волокна и хим. составе Д. В укрупненных лабор. сульфатных варках Д выход отсортированной Ц для осины, березы и ольхи был равен соответственно 56,9, 55,8 и 51,5%. Варка протекала значительно быстрее (30—36 мин.). чем варка хвойной древесины (85 мин.). Ц имела Cl-числа по РОЭ 2,3—4,2 и белизну 22—36%. Сообщение 1 см. РЖХим, 1958, 45314. А. Закощиков

66220. **Химическое исследование древесины бука из лесов Боснии. Маширевич** (Hemiska ispitivanja bosanske bukve. Maširević Dorde), Шумарство, 1958, 11, № 1—2, 58—65 (сербо-хорв.; рез. нем.)

Исследованы образцы буковой древесины из 5 различных областей Боснии на содержание целлюлозы (Ц) и сопутствующих ей в-в. Результаты практически

совпадают с данными о составе буковой древесины из лесов Словении. Различия связаны с местом произрастания и местом взятия пробы. Участки ядра с красной древесиной по сравнению с обыкновенным ядром содержали меньшее кол-во Ц, но бо́льшее кол-во лигнина и экстрактивных в-в. Щепа из красной древесины более трудно пропитывается, чем щепа из заболони, и поэтому хуже проваривается при произ-ве Ц. Из резюме автора

66221. **Оценка требований к целлюлозе для непрерывного замачивания щелочью в производстве эфиров целлюлозы. Андерсон, Суайнхарт** (The evaluation of pulp requirements for continuous alkali steeping in the manufacture of cellulose ethers. Anderson A. W., Swinehart R. W.), Tappi, 1956, **39**, № 8, 548—553 (англ.)

Равномерное формование листа целлюлозы (Ц), предназначенной для хим. переработки, напр. при произ-ве эфиров Ц, является одним из важнейших условий. Для обеспечения нормальной пропитки щелочью за короткое время непрерывного процесса (0,5—4,5 сек.) Ц должна иметь колебания по толщине $\leqslant$ 0,05—0,10 *мм* и в весе 1 *м*^{2} $\leqslant$ 2 *г* при постоянной плотности. Оптимальным является поглощение воды ~ 600—800 сек.; миним. содержание влажности в Ц 5—7%. Описаны новые методы: определения впитываемости щелочи (по впитыванию капли 50%-ного NaOH) и применение γ-лучей для определения веса 1 *м*^{2} и поглощения щелочи. Приведена треугольная диаграмма состава щелоч. целлюлоз, применяемых для произ-ва этилцеллюлозы, водорастворимых метилцеллюлоз, ксантогената Ц и карбоксиметилцеллюлозы. А. Закощиков

66222. **Автоматический контроль хлорирования целлюлозы с помощью измерения окислительно-восстановительного потенциала. Буш** (Automatic control of pulp chlorination with an O. R. P. meter. Bush W. H.), Paper Trade J., 1958, **142**, № 7, 26; Pulp and Paper Mag. Canada, 1958, **59**, № C, 197—202 (англ.)

Описано применение измерения окислительно-восстановительных потенциалов (ОВП) для контроля хлорирования целлюлозы (Ц) в башнях. Масса, отбираемая из нижней части башни примерно через 1 мин. после смешения с хлором, разб. водой до 1%-ной конц-ии, поступает в прибор для измерения ОВП с помощью платинового или серебряного (но не каломельного) электрода. Показания прибора передаются регулирующему вентилю на линию хлора. При новом методе контроля улучшилась равномерность хлорирования, уменьшился расход Cl_2, отпала необходимость в хим. контроле по перманганатным числам, сокращено кол-во обслуживающего персонала, получено заметное улучшение качества Ц. А. З.

66223. **Щелочная обработка облагороженной сульфитной целлюлозы. Уэйман, Шерк** (Caustic extraction of refined sulphite pulp. Wayman M., Sherk D. L.), Tappi, 1956, **39**, № 11, 786—790 (англ.)

Исследовано действие конц. (117—142 *г/л*) р-ров щелочи (Щ) при т-рах 5—50° на сульфитную облагороженную горячим способом целлюлозу (Ц), содержавшую 95,6% α-Ц. Предварительное облагораживание проводили с расходом 6% NaOH (I) при конц-ии массы 6%, с нагреванием 25 мин. до 140° и поддержанием данной т-ры в течение 20 мин. Конц. р-ры Щ растворяют не только в-ва, не входящие в α-целлюлозный комплекс, но и самую Ц. Выход α-Ц при ~18° максим. При попытках получить 100%-ную α-Ц достигнуто содержание α-Ц 99,6%. Приведены данные о кол-ве р-ра Щ, удерживаемого набухшей массой, и об адсорбции I Ц. При содержании в р-ре Щ 140 *г/л* I Ц адсорбирует I ~ 10% по весу в пределах т-ры 15—35°. А. Закощиков

66224. **Рентгенографическое исследование больших периодов идентичности у целлюлозы. Киссиг** (Die röntgenographischen Untersuchungen der großen Periode bei Cellulose. Kiessig Heinz), Das Papier, 1958, **12**, № 7—8, 117—122 (нем.; рез. англ., франц.)

При рентгенографич. исследовании искусств. целлюлозных волокон установлено существование в центральной части рентгенограммы меридиональных интерференций (МИ), соответствующих периоду идентичности (П) ~150 А. Ранее такого порядка П был установлен для синтетич. волокон. Наличие МИ указывает на чередование по длине волокон участков ориентированного (кристаллич. участки) и неориентированного (аморфные участки) расположения цепных молекул. Исходя из данных Германса о степени кристалличности волокон из регенерированной целлюлозы (Ц) в 40%, авторы оценивают длину ориентированных участков в 60 А и неориентированных в 90 А. Эффект МИ усиливается при обработках, вызывающих деструкцию Ц, что обусловливается большей реакционной способностью аморфных участков и увеличением различий в плотности кристаллитов и рыхлых участков после такой обработки. Для природных целлюлозных волокон МИ, соответствующих большим периодом идентичности, не обнаружено. А. Закощиков

66225. **Ацетилирование инклюдированных целлюлоз. Юландер, Юлландер** (Acetylation of inclusion celluloses. Julander Claes-Ake, Jullander Ingvar), Tappi, 1957, **40**, № 11, 926—930 (англ.)

Целлюлозы (Ц), обработанные р-рами щелочи, применяемыми для мерсеризации, неспособны ацетилироваться. Исследовали активацию таких Ц обработкой их различными органич. р-рителями (Р). Р прочно удерживаются в Ц (инклюдируются в ней) и делают Ц реакционноспособной к ацетилированию. При обработке мерсеризованной Ц бензолом [промежуточный Р CH_3OH (I)] Ц удерживает ~ 3% бензола и хорошо ацетилируется в гомог. условиях. Из ряда низших спиртов — I, этилового, изопропилового и нормального бутилового, наименьший эффект оказывает I. При относительно большем мол. весе спирта он действует более эффективно. Хранение образцов Ц, активированных инклюзией Р в атмосфере с 65% относительной влажности, вызывает снова уменьшение реакционной способности Ц, вследствие удаления части инклюдированного Р. При ацетилировании образцов инклюдированной Ц, из которых часть Р удаляли 3-дневным выдерживанием в атмосфере с 35% относительной влажности, реакционная способность Ц прямо зависела от кол-ва оставшегося в ней инклюдированного Р. А. Закощиков

66226. **Целлюлоза, вырабатываемая польской промышленностью, и получение из нее ацетилцеллюлозы в лабораторных условиях. Брейдыгант-Мирославская, Любавская** (Masy celulozowe krajowe — przerób na octan celulozy w skali laboratoryjnej. Brejdygant-Mirosławska Maria, Lubawska Janina), Przegl. papiern., 1958, **14**, № 3, 65—68 (польск.; рез. русск., англ.)

На основании сравнительного ацетилирования 3 образцов древесной целлюлозы польского произ-ва до и после облагораживания холодной и горячей щелочью по методу Яйме и Шенка сделаны выводы о возможности применения польской целлюлозы для ацетилирования. Из резюме автора

66227. **Молекулярные свойства семи древесных целлюлоз. Таймелл** (Molecular properties of seven native wood celluloses. Timell T. E.), Tappi, 1957, **40**, № 1, 25—29 (англ.)

Для исследования различий в мол. структуре древесной целлюлозы предварительно проэкстрагирован-

ные образцы древесины (Д) трех лиственных пород (осина, бук и клен) и 4 хвойных пород (кедр, гемлок, сосна и лиственница) были подвергнуты непосредственному нитрованию. Нитроцеллюлозу (НЦ), полученную с максим. выходом и содержанием N 13,7—14,0%, фракционировали из ацетонового р-ра и во фракциях определяли мол. вес НЦ. Д лиственных пород нитровалась значительно быстрее (1—5 час.), чем древесина хвойных пород (25—120 час.). Скорость нитрования убывает с увеличением содержания лигнина в Д. Показано, что природная Ц в различных породах Д имеет степень полимеризации 4000—5000. Кривые фракционирования НЦ из лиственных пород Д имеют один максимум, для Д хвойных пород — два максимума. Наличие первого из двух максимумов объясняют присутствием в хвойной Д значительного кол-ва низкомолекулярных в-в, образующих при гидролизе маннозу. А. Закощиков

66228. **Карбонизация растворов сернистого натрия и углекислого натрия. Кубелка, Гойнош** (Karbonatizácia roztoku sírnika a uhličitanu sodného. Kubelka V., Hojnoš J.), Chem. zvesti, 1958, **12, № 1,** 48—53 (словацк.; рез. русск., нем.)

Исследована карбонизация р-ра $Na_2S + Na_2CO_3$ газообразным CO_2 при различной конц-ии и т-ре. Выделение H_2S может быть достигнуто и при относительно более высоком pH вследствие нарушения равновесия гидролитич. распада: $NaHS + H_2O = NaOH + H_2S$ десорбцией H_2S, от которой зависит скорость р-ции карбонизации. Скорость выделения H_2S повышается с повышением т-ры и мало зависит от конц-ии CO_2. Отношение $Na_2CO_3 : NaHCO_3$ в карбонизированном р-ре находится в прямой зависимости от конц-ии CO_2 и т-ры р-ра и в меньшей мере от конц-ии последнего. Из резюме авторов

66229. **Три промышленных метода рекуперации варочных щелоков в производстве нейтрально-сульфитной полуцеллюлозы. Шаффер** (Three commercial processes for NSSC recovery. Shaffer M. R.), South. Pulp and Paper Manufacturer, 1958, **21,** № 2, 40, 42, 44, 48, 50; Paper Mill News, 1958, **81,** № 12, 40, 42, 44 (англ.)

Описаны три метода рекуперации варочных щелоков (ВЩ) при получении полуцеллюлозы по нейтрально-сульфитному методу (НСМ) на четырех з-дах, не имеющих произ-ва сульфатной целлюлозы и регенерационных установок для сульфатных ВЩ. Во всех трех методах ВЩ упаривают и сжигают в форсунках того же типа, которые используют при сжигании сульфатных щелоков. При сжигании S получается в виде Na_2S, переходящего вместе с Na_2CO_3 в зеленый щелок (ЗЩ). В двух из описываемых процессов — процессе фирмы Mead Corporation и так называемом Western Precipitation Process серу из ЗЩ удаляют в виде газообразного сероводорода, при конц-ии его достаточной для его сжигания до SO_2, поглощаемого в башнях р-ром Na_2CO_3. В процессе Mead Corporation карбонизацию проводят в двух башнях, тепло газов используют для обогрева перегревателя пара, бойлеров и экономайзеров. В третьем процессе И-та химии бумаги ЗЩ от сжигания упаренных отработанных щелоков от НСМ — сульфитируют газообразным SO_2 до превращения Na_2S в Na_2SO_3; часть образующегося H_2S направляют на сжигание до SO_2. А. Закощиков

66230. **Конструкция печи для сжигания отработанного сульфитного щелока, содержащего кальциевое основание. Соренсен, Даути** (Furnace design for burning calciumbase spent sulphite liquor. Sorensen H. A., Douty C. J.), Tappi, 1957, **40,** № 8, 658—661 (англ.)

Описана конструкция печи (П) для эффективного сжигания щелока (Щ). Работа П зависит от ее формы и размеров, от конструкции и расположения распыляющего сопла, от конц-ии Щ и способа подачи воздуха. Хорошие результаты получены при конц-ии Щ 52—58% и скорости подачи Щ, равной 2,25—3 *кг/мин.* Эффективное сжигание Щ может быть достигнуто при кол-ве воздуха, эквивалентном 112% от теоретич., при этом содержание CO_2 в дымовых газах составляет 17%, кислорода 3%. Содержание SO_2 в газах 800‰. Для уменьшения вязкости и обеспечения хорошего распыления Щ нагревают до 70—80°. Расход пара на 1 *кг* Щ 0,1 *кг.* Приведены схемы печи и сопла. А. Сафьян

66231. **Свойства и анализ неорганических растворов, применяемых при производстве целлюлозы. Хань, Дейвис, Кеслер, Косейру** (Properties and analysis of inorganic pulping solutions. Han S. T., Davis J. L., Kesler R. B., Couceiro R. S.), Tappi, 1955, **38,** № 9, 527—533 (англ.)

Для системы, содержащей H_2S, H_2CO_3 и H_2SO_3, приведены константы диссоциации и распределение ионов, как функция pH и растворимости. Приведены данные о плотности варочных р-ров разных конц-ий и методика анализа щелоков для сульфитной варки. Указаны изменения, рекомендуемые для анализа щелоков нейтрально-сульфитной варки, в которых предложено определять шесть показателей: общую сумму хим. реагентов, находящихся в щелоке, активность, щелочность, качество, сульфидность и степень восстановления. М. Цыпкина

66232. **Изучение связей между волокнами в древесине. Часть 2. Микроскопическое исследование зоны разрушения. Карльссон, Лагергрен** (Studies on the interfibre bonds of wood. Part 2: microscopic examination of the zone of failure. Carlsson Carl Axel, Lagergren Stig), Svensk papperstidn., 1957, **60,** № 18, 664—670 (англ.; рез. шведск., нем.)

В настоящей статье приведена серия микрофотоснимков разрезов Д в зоне разрыва (при максим. увеличении в 650 раз), подтверждающих сделанные ранее наблюдения. Ч. 1 см. РЖХим, 1958, 45309. Г. Б.

66233. **Определение выходов еловой и буковой сульфитных целлюлоз по степени полимеризации. Огайт** (Ausbeutebestimmung bei Fichten- und Buchensulfitzellstoffen mit Hilfe des Polymerisationsgrades. Ogait Alfred), Das Papier, 1958, **12,** № 7—8, 126—132, 133—136 (нем.; рез. англ., франц.)

Для еловой и буковой сульфитной целлюлозы (Ц) установлено существование прямой линейной зависимости между выходом (В) беленой Ц (при нормальном заводском процессе 3-ступенчатой отбелки) и степенью полимеризации (СП) небеленой Ц. Для буковых Ц при СП небеленой Ц > 1500 наблюдаются отклонения и для обоих видов Ц отклонения получают при СП < 500. При обычной величине СП для небеленых Ц 800—900 найденная зависимость выражается для беленой Ц из ели В = СП/100 · 0,75 ± 38,0, для беленой Ц из бука В = СП/100 · 0,55 + 36,7. Зависимости сохраняют силу в широких пределах условий варки (для т-р 120—150°, для щепы разной величины, для варок на разных основаниях — CaO, Na_2O, MgO, Al_2O_3, для варок с одной H_2SO_3). При равной СП выход буковой Ц ниже, чем еловой. Зависимость между В и СП и отклонения от нее при СП < 500 объясняются протеканием при варке гидролитич. растворения углеводов в варочной к-те. Для определения В небеленой Ц к найденному В беленой Ц надо прибавить отдельно определяемые потери при отбелке. Определяемый В беленой Ц включает в себя и то, что будет отсортировано при сортировании Ц. При определении В облагороженной Ц от найденного В отнимают потери при облаго-

раживании, принимая, что они в 3 раза больше увеличения содержания α-Ц при облагораживании. Способ проверен в производственных условиях и пригоден для учета расхода древесины и выработки Ц; при этом достаточно исследование средневзвешенных проб Ц за более или менее длительное время работы з-да. Метод учитывает только факторы в самом процессе варки, ведущие к снижению выхода. Приведена подробная пропись методики отбора проб, подготовки их к определению СП, определения СП и потерь при отбелке (при определении В небеленой Ц).

А. Закощиков

66234. **Определение непроваренных частиц в суспензиях целлюлозы.** Брехт, Циппель (Die Ermittlung des Stippengehaltes von Faserstoffsuspensionen. Brecht Walter, Zippel Fridolin), Wochenbl. Papierfabr., 1956, 84, № 19, 767—770; № 20, 807—810 (нем.)

Описан метод, обеспечивающий достаточную точность (до 1—2 вес.%) определения содержания непроваренных частиц в суспензиях целлюлозы с применением прибора Брехта — Голла с набором сит, диаметр отверстий которых выбирают в соответствии с относительной длиной волокон в исследуемом материале.

Ю. Ч.

66235. **Регулирование pH при варке сульфитной целлюлозы. Влияние pH на качество целлюлозы.** Ингрубер (pH control in sulphite pulping. Some effects on pulp quality. Ingruber O. V.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1957, 58, № 10, 161—169 (англ.)

Показано, что изменения pH значительно влияют на свойства целлюлоз также и в том случае, когда падение и последующий подъем кривой pH, наблюдаемые при обычных условиях варки, были исключены применением разрежения. Повышение или понижение максим. величины давления при варке на 0,7 *ат* изменяет уровень pH на 0,1—0,2, что сильно влияет на качество полученных Ц. Сопротивление продавливанию и разрывная длина обычно повышаются, если варка протекает при более высоком уровне pH, в то время как сопротивление надрыву в этих условиях немного понижается. Обсуждается возможность регулирования pH в производственных варочных котлах и воспроизводимость получаемых данных. М. Цыпкина

66236. **Потребление перманганата целлюлозной массой. 1. Разработка основного метода. 2. Каппа-число. 3. Зависимость между Каппа-числом и содержанием лигнина в целлюлозной массе.** Берзинь, Тасман (The permanganate consumption of pulp materials. 1. Development of a basic procedure. 2. The KAPPA number. 3. The relationship of the KAPPA number to the lignin content of pulp materials. Berzins V., Tasman J. E.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1957, 58, № 10, 145—158 (англ.)

1. Установлено, что при увеличении содержания лигнина (Л) в целлюлозах (Ц) зависимость между перманганатным числом (ПЧ) по методу Таппи и содержанием Л нарушается. Разработан стандартный метод определения ПЧ с введением поправочного коэф. на т-ру, пригодный для всех Ц, в том числе для Ц с высоким выходом. ПЧ, определяемое данным методом, выше, чем по методу Таппи.

2. Для устранения погрешности, вызываемой изменением веса образца и конц-ии $KMnO_4$ (I), выведен поправочный коэф. Скорректированное ПЧ — «Каппа-число» (КЧ) — вычисляют по ф-ле $\lg K_c = K_u + 0{,}0009$ (C), где K_c — скорректированное ПЧ; K_u — нескорректированное ПЧ, выражаемое числом *мл* потребленного навеской образца 0,1 н. р-ра I; *C* — процент I, потребленного образцом при данной технике определения (*мл* 0,1 н. I). Приведены эксперим. данные определения КЧ в различных образцах Ц. Точность метода $\sim 99\%$, средние отклонения $\leqslant 1\%$. Поправочным коэфф. можно пользоваться при анализах сульфатной, натронной и сульфитной Ц из различных древесных пород.

3. Установлено, что между КЧ и содержанием лигнина (Л) Класона имеется прямолинейная зависимость в сульфитной и сульфатной Ц из мягких пород древесины до содержания Л $\sim 22\%$ и для твердых пород — до 15%. Содержание Л может быть рассчитано с практически достаточной точностью по ф-ле: КЧ $\times$ 0,13 = Л Класона (в %). При выходе Ц выше 70% прямолинейная зависимость между КЧ и содержанием Л Класона нарушается, вследствие наличия части Л, устойчивой к окислению I в условиях испытания. Физ. состояние Ц при определениях КЧ не оказывает заметного влияния на результаты анализа.

М. Цыпкина

66237. **Усовершенствованный метод определения перманганатного числа целлюлозы — определение Каппа-числа.** — (Permanganate number of pulp — KAPPA number recommended test method.—), Pulp and Paper Mag. Canada, 1957, 58, № 10, 159—160 (англ.)

Подробно описаны аппаратура, реагенты, подготовка образца целлюлозы, техника определения Каппа-числа и проведение расчетов анализа для целлюлоз с выходом $\leqslant 70\%$.

М. Цыпкина

66238. **Отношение между перманганатным числом небеленой крафт-целлюлозы, потреблением хлора по методу Таппи и содержанием лигнина.** Каминива (Kaminiwa K.) Сипа гикёси, J. Japan. Techn. Assoc. Pulp and Paper Ind., 1958, 12, № 2, 102—103 (японск.; рез. англ.)

Соотношение между перманганатным числом, потреблением хлора и содержанием лигнина исследовано для целлюлозы из мягких пород (сосна) и из (свыше) 40 видов твердых пород древесины (каштан, бук, дуб и др.). Из резюме автора

66239. **Колориметрическое определение потребления основания кристаллвиолета кислыми группами целлюлозы.** Ребек, Бек (Kolorimetrische Messung des Verbrauchs von Kristallviolettbase durch die aciden Gruppen der Cellulose. Rebek Marius, Beck Heinrich), Das Papier, 1958, 12, № 9-10, 201—203 (нем.; рез. англ., франц.)

Модифицированный метод определения кислотных групп (КГ) по потреблению основания кристаллвиолетта является более быстрым и требующим меньших кол-в в-ва для анализа, чем определение КГ по фиксации ими NH_3. Метод обладает преимуществом в отношении воспроизводимости результатов; чувствительность метода обеспечивает возможность определения КГ в тех случаях, когда другие методы не дают колич. результатов. С применением навесок ~ 10 *мг* для нормальнокислых целлюлоз метод может быть переработан в микрометод. Ю. Чельцова

66240. **Исследование с помощью X-лучей действия на целлюлозу разбавленных растворов едкого натра и действия размола.** Боррузо (Studio ai raggi X dell'azione sulle cellulose delle soluzioni diluite di idrato di sodio e del processo di raffinazione. Borruso Domenico), Ind. carta, 1957, 11, № 7, 81—91 (итал.; рез. англ.)

Рентгенографическое исследование показало, что обработка целлюлозы (Ц) разб. р-рами NaOH (I) или путем размола вызывает нарастание содержания аморфной фракции (АФ). Извлечение 5- и 10%-ными р-рами I также подтверждает наличие нарастания АФ при размоле Ц. Если Ц после размола обрабатывать дальше слабыми р-рами I, образуются дальнейшие кол-ва АФ. Экспериментально подтверждена возмож-

ность следить точным рентгенографич. анализом за влиянием размола на переход природной Ц в мерсеризованную Ц, определяемую по растворимости в I постепенно возрастающих конц-ий. М. Нагорский

66241. **Изучение набухших в воде целлюлозных волокон, высушенных после вытеснения воды углеводородами. Мерчант** (A study of water — swollen cellulose fibers which have been liquidexchanged and dried from hydrocarbons. Merchant Morris V.), Tappi, 1957, **40**, № 9, 771—781 (англ.)

Исследовано изменение величины внутренней поверхности (ВП) и общего объема пор в волокне хорошо отбеленной сульфитной целлюлозы (Ц) методом адсорбции газов. Ц, с момента ее получения из древесины, не подвергавшуюся высушиванию, обрабатывали сначала CH_3OH (I) и затем неполярным жидким углеводородом (У), после чего высушивали, что обозначено сокращенно как «ВМУ-сушка». Величина ВП волокна при ВМУ-высушивании при применении разных углеводородов изменялась от 43 до 196 *м²/г* (для бзл. 43,0, толуола 48,1, циклогексана 88,5, для *н*-гексана 108 *м²/г*). Величина ВП при данном У увеличивалась линейно с увеличением т-ры сушки. С увеличением ВП волокна кол-во жидкости после ВМУ-сушки в волокне уменьшалось. Если Ц после получения сначала высушивали, затем снова замачивали в воде и подвергали волокно ВМУ-сушке, ВП волокна уменьшалась на 60%, по сравнению с найденной для волокна, не подвергавшегося предварительному высушиванию, кол-во удерживаемой жидкости увеличивалось. Т-ра сушки после обработки У влияет на величину ВП, что объясняется влиянием сил поверхностного натяжения. Подробно рассмотрен предполагаемый механизм образования ВП. Исследование подтверждает данные Штаудингера и Дёле об инклюзии р-рителей Ц. А. Закощиков

66242. **Новые химические и физико-химические методы оценки качества целлюлозы для производства искусственного волокна. Лапинская** (Nowe chemiczne i fizykochemiczne metody oceny jakości mas celulozowych włókienniczych. Łapińska Irena), Przegl. papiern., 1958, **14**, № 3, 92—95 (польск.; рез. русск., англ.)

Рассмотрены методы определения в целлюлозе (Ц) для искусств. волокна: лигнина, смол, силикатов; методы фракционирования Ц при контроле сортирования; определения впитывающей способности и однородности Ц, определения вязкости Ц в нетипичных р-рителях, определения реакционной способности, микрогетерогенности и др. По резюме автора

66243. **Регулирование набухания и деформации бумаги. 1. Влияние обработки смолами и парафинами на прочность бумаги. Стамм, Коэн** (Swelling and dimensional control of paper. 1. Effect of wetstrength resins and corbowax. Stamm A. J., Cohen W. E.), Proc. Austral. Pulp and Paper Ind. Techn. Assoc., 1956, **10**, 346—365 (англ.)

Изменение размеров бумаги (Б), вызываемое поглощением влаги, может быть трех типов: необратимое изменение напряжения, обратимые изменения, связанные с пространственным разделением волокон, и изменения, зависящие от набухания самих волокон. Изменение размеров Б в результате последних двух причин пропорционально кол-ву поглощенной воды в плоскости листа и по его толщине. Показано, что обработка Б влагопрочной смолой оказывает незначительное влияние на набухание в направлении плоскости листа и снижает набухание по толщине листа приблизительно вдвое. Обработка парафинами значительно снижает набухание бумаги в обоих направлениях, понижая набухание волокон. Обработка Б парафином сильно снижает прочность сухой Б и ее следует дополнять обработкой Б влагопрочными смолами. Приведены методики измерения набухания и деформации и результаты эксперим. исследований. С. Иванов

66244. **Кондиционирование бумаги в аппарате Холла и Кей. О'Херн, Болдуин** (Paper maturing in Hall and Kay unit. O'Hern J. T., Baldwin W. E.), Proc. Austral. Pulp and Paper Ind. Techn. Assoc., 1956, **10**, 150—164. Discuss., 165—168 (англ.)

Рассмотрены вопросы кондиционирования ролевой бумаги (Б) в аппарате Холла и Кей, в частности зависимость между рабочей скоростью аппарата, весом Б и степенью ее увлажнения. Установлено, что при влажности офсетной Б < 5% возможен брак при печатании из-за образования волнистости Б в результате поглощения влаги. Описан аппарат и его модификации, установленные на бумажной ф-ке в Бёрни. С. Иванов

66245. **Энергия разрыва бумаги и ее зависимость от напряжения при сушке. Корте, Шашек, Брёнс** (The rupture energy of paper and its dependence on the stresstime characteristics during drying. Corte H., Schaschek H., Broens O.), Tappi, 1957, **40**, № 6, 441—447 (англ.)

Физическая интерпретация механич. свойств бумаги (Б), базирующаяся на реологич. моделях, пригодна для описания кривых напряжения — деформации, но не объясняет причин разрыва. Ступенчатым разрушением образца можно показать, что механич. прочность Б вызывается водородными связями между волокнами и можно определить число связей, разрушающихся в зоне разрыва. Их энергия связи соответствует части механич. энергии, расходуемой в зоне разрыва. Подобное энергетич. толкование применимо к механич. эффекту напряжения при сушке, рассматриваемого как напряжение сдвига, действующего на водородные связи между волокнами, частично разрушающиеся в первую очередь. Экспериментально показано, что можно предсказать интеграл времени напряжения при сушке, который точно соответствует конечной энергии разрыва Б. С. Иванов

66246. **Применение целлюлозы и полуцеллюлозы из твердых пород древесины в производстве газетных бумаг. Лавист** (Chemical and semi — chemical pulp from hardwood for newsprint manufacturer. Laviste C.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1957, **58**, № 9, 143—147 (англ.)

Рассмотрен существующий опыт целлюлозно-бумажных предприятий по применению целлюлозы и полуцеллюлозы из твердых пород (ЦТП) древесины для замены хвойной целлюлозы, по произ-ву ЦТП по сульфитному, крафт- и сульфатному методам, произ-ву полуцеллюлозы и холодному щел. способу, по применению ЦТП при изготовлении газетной бумаги. Высказано мнение, что в будущем при достаточном развитии техники твердые породы дерева смогут полностью заменить собою мягкие породы древесины в целлюлозном произ-ве. М. Цыпкина

66247. **Применение отечественных синтетических восков при производстве бумаги. Мыслинская, Паленик** (Zastosowanie krajowych wosków syntetycznych w przetwórstwie papierniczym. Myślińska Zofia, Palenik Karol), Przegl. papiern., 1958, **14**, № 2, 45—49 (польск.; рез. англ., русск.)

Исследовано применение синтетич. твердого и парафинированного монтанового воска (МВ1 и МВ3) при произ-ве белой и цветной высоколощеной бумаги. Из резюме авторов

66248. **О крепировании бумаги. Луц** (Nachdenkliches über das Kreppen von Papier. Lutz Alfred W.), Wochenbl. Papierfabr., 1957, **85**, № 22, 850—851 (нем.)

Крепирование бумаги (Б) в поперечном направлении бумажного листа имеет известные недостатки-

Б эластична только в продольном направлении, эластичность снижается при растяжении, создание крепа требует дополнительного расхода энергии при торможении с помощью крепировального шабера вращения цилиндра или прессового вала. При рассмотрении различных возможных методов крепирования сделан вывод о значительном преимуществе продольного крепирования перед поперечным и диагональным, в особенности для произ-ва бумажных мешков. Продольное крепирование на бумажной машине технически легче выполнимо, при этом креп не будет растягиваться и повреждаться; при продольном крепировании можно получать комбинированную поверхность Б — плоскую и крепированную; потребление мощности ниже, нежели при поперечном крепировании при более высоком качестве крепированной Б и изделий из нее.

С. Иванов

66249. Метод и аппарат для определения длины волокон. **Брехт, Фольк** (Apparative Verfahren der Faserlängen — Meßtechnik. Brecht Walter, Volk Wilhelm), Das Papier, 1958, **12**, № 9-10, 196, 197—200 (нем.; рез. англ. франц.)

Приведены сведения об аппаратуре, применяемой для полуавтоматич. определения (в бумажной массе) кривых распределения целлюлозных волокон по их длине. Аппаратура имеет электрич. счетные устройства, дающие возможность определять длину отдельных волокон и классифицировать пробы по содержанию волокон определенной длины.

Ю. Ч.

66250. Сжатие под действием нагрузки сверху. **Мак-Ки, Гандер** (Top-load compression. McKee R. C., Gander J. W.), Tappi, 1957, **40**, № 1, 57—64 (англ.)

Описан метод испытания тары из гофрированного картона на сжатие под действием нагрузки сверху (3,5 *ат*) и поведение отдельных элементов тары при этом. Разбираются вопросы сравнительного испытания пустой тары и заполненной материалом, для упаковки которого тара предназначена, в целях создания научно обоснованного метода испытания для замены существующих методов (сбрасывания тары, скатывания ее по лестнице и др.).

А. З.

66251 Д. Производство целлюлозы из древесины. **Грабовский, Нивинский** (Produkcja celulozy z drewna. Grabowski Janusz, Niwiński Tadeusz. Warszawa, Wydawn. Przem. Lekkiego i Spozywcz., 1957, 519 s., il., 80 zł) (польск.)

66252 К. Технология бумажного производства (Учебн. пособие для целлюлозно-бум. техникумов). 2-е переработ. и доп. изд. **Баранов Н. А., Добровольский** Д. С. М.— Л., Гослесбумиздат, 1957, 334 стр., илл., 8 р. 40 к.

66253 С. Целлюлозная вата для медицинских целей. Вата из целлюлозного волокна для санитарных целей (Zellwatte für medizinische Zwecke. Zellstoffwatte für sanitäre Zwecke). Стандарт ГДР 2953, 1956

Стандарты на алигнин.

М. С.

66254 П. Способ производства целлюлозы из древесины. **Кларк** (Wood pulping process. Clark James d'A). Пат. США 2735762, 21.02.56

Деревянные блоки нарезают в пластинки (П) практически одинаковых размеров с помощью лезвия, поставленного параллельно и движущегося поперек волокон древесины (Д), что предотвращает дробление последних, приводящее при последующей варке к получению целлюлозы относительно худшего качества. Получаемые П толщиной 0,25—2,5 *мм*, длиной до 125 *мм* и шириной, соответствующей ширине применяемого лезвия, подвергают сначала полухим. варке, подбирая хим. реактивы, время и т-ру так, чтобы ослабить связи, соединяющие волокна Д, затем подвергают мягкой механич. обработке для отделения волокнистых элементов друг от друга без их разрушения. Кратко описаны 3 варианта процесса: получение П, варка и промывка; получение П, добавление хим. в-в, варка и промывка; получение П, пропитка хим. в-вами, удаление избытка последних, пропарка и промывка. Патентуемый способ, сохраняя структуру волокна, позволяет повысить в готовой целлюлозе сопротивление продавливанию в 3 раза, сопротивление надрыву и растяжению на 60% и число двойных перегибов — в 30 раз сравнительно с таковыми для материала, полученного в тех же условиях из дробленой щепы. Процесс может быть осуществлен непрерывным способом. Приложены схема получения П и фотомикрограмма поверхности П.

Ю. Вендельштейн

66255 П. Способ выделения целлюлозы из содержащего целлюлозу материала путем обработки его разбавленной азотной кислотой. **Демуи** (Fremgangsmåde ved udvinding af cellulose af celluloseholdigt materiale ved behandling med fortyndet salpetersyre. Demouy Marcel Alexandre Léopol). Датск. пат. 81583, 13.08.56

Особенность процесса заключается в том, что в момент опоражнивания реакционного сосуда, или до этого, в него вводят индифферентный или восстанавливающий газ. Приложена схема установки и подробное описание процесса.

М. Нагорский

66256 П. Способ получения органических эфиров целлюлозы (Verfahren zur Herstellung organischer Celluloseester.) [Kwanji Murata]. Пат. ФРГ 966941, 19.09.57

Органические эфиры целлюлозы (Ц) получают обработкой Ц органич. этерифицирующим в-вом в присутствии в качестве катализатора продуктов присоединения SO_2 к низкомолекулярным алифатич. карбоновым к-там, особенно ацетилсульфокислот (I), получаемых по пат. ФРГ 912091 (РЖХим, 1955, 44237). Вследствие превосходной растворимости **I** в различных р-рителях, способности смачивать, большой летучести и способности расщепляться на SO_2 и CH_3COOH устраняется необходимость разбавления водой реакционной массы перед регенерацией этерифицирующих агентов, образование неустойчивых, содержащих S эфиров Ц и очистка получаемых эфиров Ц. Пример 1. 30 ч. гигроскопич. хлопка пропитывают 0,5—5 час. при 20° 100 ч. CH_3COOH, содержащей 2—20% **I**, прессуют или центрифугируют и ацетилируют при 25—40° 75—85 ч. уксусного ангидрида (**II**). Пример 2. 10 ч. хлопкового пуха погружают на 3 часа в 100 ч. р-ра, полученного насыщением SO_2 CH_3COOH, содержащей 2—5% I, и оставлением р-ра на 3 дня при 20°. Отпрессовывают до 50—60 ч. и ацетилируют **II**. Аналогично ацетилируют хлопок, мерсеризированный 12—35%-ным р-ром NaOH, промытый водой и высушенный до содержания воды 5%. Пример 3. 10 ч. мерсеризированного хлопка пропитывают р-ром пропионовой к-ты (**III**), содержащей I, или р-ром, полученным насыщением SO_2 при 15° смеси CH_3COOH и **III**. После прессования до 3—6-кратного веса исходной Ц этерифицируют безводн. **III** или смесью **II** и безводн. **III** и получают пропионат или ацетопропионат Ц.

Ю. Вендельштейн

66257 П. Способ изготовления полых шариков из карбоксиметилцеллюлозы. **Пауэрс** (Hollow carboxymethyl cellulose bead and method for making. Powers William Richards) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2773027, 4.12.56

Полупроницаемую мембрану, пригодную для употребления при диализе, получают в виде полых шариков (Ш), внешняя стенка которых состоит из щел. соли карбоксиметилцеллюлозы (I), а внутренняя часть Ш является жидкой и содержит главным обра-

зом воду. При помещении III в среду, содержащую кристаллоиды и коллоиды и подлежащую диализу, внутрь III проникают только кристаллоиды. Указанные III изготовляют введением 1—15%-ного водн. р-ра водорастворимой соли I по каплям в коагулирующую ванну, содержащую водн. р-р соли металла (Al, Ti, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Zr, Ag, Sn, Pb), образующего водонерастворимую соль I. Для замедления процесса коагуляции в коагулирующую ванну прибавляют алифатич. спирт, содержащий 1—4 атомов С напр., метанол, и по желанию в-ва, способствующие поперечному сшиванию и тем увеличивающие прочность мембраны. Коагулированные капли переносят в отверждающую ванну, содержащую воду и ту соль металла, которая имелась в коагулирующей ванне. Пример. 5%-ный водн. р-р Na-соли I с низкой вязкостью помещают в резервуар, имеющий внизу разгрузочное отверстие диам 3,5 *мл*, и выпускают жидкость со скоростью 80—100 капель в 1 мин. (объем капли 0,1 *мл*) в коагулирующую ванну, помещенную на 12—13 *см* ниже разгрузочного отверстия. Коагулирующая ванна содержит (в вес.%): $Al_2(SO_4)_3$ 5, H_2O 18, глицерина 20, воды 75. Через 15 мин. III переносят на 12 час. в отверждающую ванну из 3%-ного водн. р-ра $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, после чего промывают в проточной воде. Средний вес III $\sim$ 0,06 *г*, для разрыва отдельного III требуется вес 500 *г*. 93% веса III составляет вода. В других примерах сообщены варианты способа.

Ю. Чельцова

66258 П. **Способ получения конидендрина и других смолообразных веществ из древесины.** Зон (Verfahren zur Gewinnung von Conidendrin und anderen harzartigen Stoffen aus Holz. Sohn August Wilhelm) [Zellstoffabrik Waldhof]. Пат. ФРГ 947794, 20.12.56

Для получения конидендрина (I) и других смолообразных в-в (II) древесину (Д) обрабатывают обычным образом р-ром $Ca(HSO_3)_2$ (III). Из нерастворимого остатка многоступенчато экстрагирует I и II органич. р-рителями. I экстрагируют хлорированными алифатич. углеводородами, напр. CH_2Cl_2 (IV) или $C_2H_3Cl_3$ (V), II экстрагируют низкомолекулярными спиртами, напр. CH_3OH (VI). Экстрагирование проводят периодически или непрерывно. Напр., три образца сосновой древесины, хранившиеся в одинаковых условиях, подвергали варке с III на жесткую целлюлозу (ЖЦ), среднюю (СЦ) и мягкую (МЦ). Непровар (корень и сучки) в кол-ве $\sim$ 3% отделяли. При последовательной экстракции трихлорметаном и на второй ступени метанолом и IV и V получено из ЖЦ I 0,6% и II 2,1%; из СЦ I 2,4% и II 1,9%; из МЦ — I 4,1% и II 7,8%. Аналогично обрабатывали еловую Д свежесрубленную и одного года хранения. Д вначале механически разделяли на хорошую и сучковатую части, которые параллельно обрабатывали III. Экстрагированием трихлорэтиленом и метанолом получено из хорошей части свежесрубленной Д 1,5% II, из сучковатой части свежесрубленного дерева 17,7% I и 4,4% II. Из хорошей части Д одного года хранения получено 1,0% II, из сучковатой части 1,8% I и 2,2% II.

П. Завлин

66259 П. **Проклейка бумаги в ролле димерами кетена.** Осберг (Beater sizing of paper with ketene dimers. Osberg Wilfred E., Jr) [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2785067, 12.03.57

Для проклейки бумаги (Б) клеем, не требующим применения осаждающего в-ва, к водн. суспензии целлюлозной массы в стадии до формования листа прибавляют димер кетена (ДК) общей ф-лы $(RCH\text{-}CO)_2$, где R — алкил, содержащий не менее 8 атомов С, циклоалкил, содержащий не менее 6 атомов С, в частности при значении R — фенил, тетрадецил, гексадецил, смесь тетрадецила и гексадецила, а также ДК, полученный из монтановой к-ты. ДК прибавляют к водн. суспензии в кол-ве 5—200 ч. на 1 млн. ч., устанавливают pH 5,0—9,0, формуют и сушат лист. В случае, когда в-ва эмульсии не обладают сродством к волокну, присутствие ДК значительно повышает их поглощение волокном и уменьшает потери в оборотных водах. Эмульсии ДК можно применять в смесях со смолами, повышающими прочность Б в мокром состоянии, наполнителями, красителями, пигментами и т. п. Примеры: а) К 100 ч. расплавленного димера гексадецилкетена прибавляют 10 ч. метилолеата и 30 ч. лаурата полиоксиэтиленсорбита, к смеси прибавляют воду при 70°, получая сначала эмульсию воды в масле, а затем — масла в воде. Слабо размолотую небеленую крафт-целлюлозу разбавляют до ее конц-ии 2.5 ч. в 10000 ч. воды, с помощью HCl или NaOH устанавливают желаемое pH, прибавляют эмульсию ДК, формуют лист, сушат на паровых вальцах и отверждают 10 мин. при 105°. Качество проклейки определяют пропиткой полоски Б 15 сек. в р-ре сине-черных чернил, промывкой в текучей воде и высушиванием на воздухе: светло-голубая окраска Б характеризует превосходную проклейку, постепенно углубляющиеся тона — постепенное понижение качества проклейки. Наилучшую проклейку получают при pH 5,7 и 9: при начальной конц-ии ДК в воде $\sim$ 0,001% содержание ДК в сухой бумаге соответственно 0,078, 0,072 и 0,081%, для достижения той же степени проклейки при pH 4 и 10 необходимо введение в Б соответственно 0,136 и 0,164% ДК при начальной конц-ии их в воде 0,002 и 0,0035%. При pH 7 проклеены беленая и небеленая крафт- и полуцеллюлоза, беленая сульфитная целлюлоза и смеси древесной массы с беленой сульфитной и беленой крафт-целлюлозой с хорошими результатами при содержании ДК в Б от 0,042 до 0,162%. б) Листы формуют из небеленой крафт-целлюлозы (pH 9), сушат, пропитывают 1 мин. в р-ре ДК в ксилоле и отверждают 22 мин. при 105°. Применение димеров этил-, бутил-, гексил- и гептилкетенов показало неудовлетворительную проклейку, хорошие результаты получены при применении димеров фенилнонил-, эйкозанил- и бензилкетенов и, особенно, димеров кетенов из монтановой к-ты (превосходное качество проклейки при содержании ДК 0,006% в Б).

Ю. Вендельштейн

66260 П. **Способ отделки мелованной бумаги.** Харт (Process of drum — finishing coated paper and product. Hart Robert T.) [S. D. Warren Co.]. Пат. США 2776226, 01.01.57

В покрывающий бумагу состав кроме минер. красителя и гидрофильного связующего в-ва (казеина, животного клея, крахмала или их смеси) вводят в кол-ве 0,5—3,0 вес. ч. (на каждые 100 вес. ч. красителя) димер алифатич. кетена общей ф-лы (O)CRCHC(O)CHR, в котором R — радикал (алифатич. с прямой или разветвленной цепью или ненасыщенный), содержащий от 6 до 20 атомов С. Пример получения водн. дисперсии димера: 7,5 вес. ч. смолы дерева *Anogcissus latifolia* дают набухнуть и диспергируют в 205 вес. ч. воды. Водн. дисперсию нагревают до 95° и вводят в нее при перемешивании 37,5 вес. ч. расплавленного димера кетена, полученного из стеариновой к-ты. Для получения устойчивой гомог. дисперсии смесь пропускают через гомогенизатор. Пример получения покрывающего состава: 18 вес. ч. казеина смачивают р-ром 3,6 вес. ч. дициандиамида в 40 вес. ч. воды, после чего его смешивают с 1,0 вес. ч. 28%-ной аммиачной воды при 50°. 65 вес. ч. каолина и 35 вес. ч. тонкоизмельченного мела смешивают с дисперсией казеина, сюда же вводят 0,25 вес. ч. трибутилфосфата в качестве противовспенивателя. К полученной смеси добавляют

20 вес. ч. воды и 10 вес. ч. водн. 15%-ной дисперсии димера ексадецилкетена, в которую в качестве эмульгатора была введена смола *Anogcissus latifolia.* Указанный состав наносят на одну сторону бумажной основы из расчета 25 *г/м²*. А. Попов

66261 П. Чувствительная к давлению копировальная бумага и способ ее изготовления. Ньюман (Pressure sensitive transfer sheet and method of making same. Newman Douglas A.) [Columbia Ribbon and Carbon Manufacturing Co.]. Пат. США 2729575, 3.01.56

Для изготовления копировальной бумаги улучшенного качества на гибкую основу (лист), покрытую восприимчивым к давлению восковым копировальным слоем, содержащим растворимый краситель, наносят сначала слой р-ра (I) смолообразного пленкообразующего в-ва в р-рителе, не растворяющем упомянутый краситель; в I могут быть суспендированы нерастворимые пленкообразные частицы одного из бронзировочных порошков (из Al- или Cu-сплавов), графита, слюды и рыбьей чешуи. После улетучивания р-рителя и образования пленки наносят слой материала, состоящего в основном из воска в расплавленном состоянии, который, остывая, затвердевает. Нанесенные слои предотвращают пачкание при прикосновении к восковому копировальному слою рукой или одеждой и в то же время сохраняют его способность передачи оттиска при местном нажиме инструментом или ударе шрифта пишущей машинки. Чешуйчатый порошок добавляют в качестве материала, уменьшающего трение поверхности. Примерный состав I (в вес. ч.): торнезит (хлоркаучук) 1,5; пчелиный воск 2,5; Al-пудра 1; CCl_4 70. М. Гольдберг

66262 П. Трафареты из бумаги с покрытием (Stencil steets) [Dick Co., A. B.]. Англ. пат. 705103, 10.03.54

Трафареты (особенно для применения с копировальными красками, содержащими воду) изготовляют из бумаги с отношением прочностей в поперечном и машинном направлениях 10—40%, покрытой композицией, напр., содержащей нитроцеллюлозы, минер. масло, хлорированный дифенил, олеиновую и стеариновую к-ты, красящие в-ва и пластификатор (напр., 15—25% аралкилированного фенола), или белком, или синтетич. смолой и т. п. Бумага должна иметь прочность (в машинном направлении) для полоски 50 *мм* в сухом состоянии 2500—5500 *Г* и в мокром состоянии 300 *Г*, напр., получаемую путем обработки мочевиноформальдегидной, меламиноформальдегидной смолой, поливиниловым спиртом, метил- или оксиэтилцеллюлозой. Бумага может быть изготовлена из манильской пеньки или из волокна Kozo. Нанесение покрытия — вальцеванием, поливом или обрызгиванием. В качестве фенола можно применять крезол, ксиленол, нафтол или замещ. фенол. Ю. Вендельштейн

66263 П. Отбеливающие глины для бумажного производства. Ямасаки (Jamazaki Toru). Японск. пат. 1293, 11.03.54

Аллювиальную глину, состоящую главным образом из каолинита и пирофилита, смешивают с небольшим кол-вом талька. Мелкодисперсную часть смеси отделяют при помощи циклона. Э. Тукачинская

66264 П. Бумажные изделия с покрытием и способ их изготовления. Браун, Кайн (Coated paper products and method of making. Brown George L., Kine Benjamin B.) [Rohm & Haas Co.]. Пат. США 2757106, 31.07.56

При изготовлении жиронепроницаемых бумажных изделий (напр., упаковочной бумаги для пищевых продуктов, бумажных мешков) на одну или обе поверхности бумажного изделия наносят тонкий слой водн. дисперсии неионной, поперечно сшитой соли поливалентного металла сополимерной смолы (в кол-ве 907—2721 *г*/93 *м²*), являющейся эмульгированной (с помощью неионного эмульгатора) сополимеризованной смесью 93—97 мол.% (предпочтительно 94—96 мол.%) по крайней мере одного из эфиров (метилового, этилового, пропилового или бутилового) акриловой (I) или метакриловой к-ты (II) и 3—7 мол.% (предпочтительно 4—6 мол.%) одной из к-т — I, II или итаконовой. Сополимеризованную смолу вводят в р-цию с 1,5—3,5 мол.% (предпочтительно 2—3 мол.%) от кол-ва полимеризованной смолы окиси, гидроокиси или основной соли поливалентного металла, напр. Al или Ca. Р-цию сополимеразации проводят при 0—100° (предпочтительно при 10—60°) в присутствии окислительно-восстановительного катализатора, напр. персульфатов щел. металлов, NH_4, перборатов, H_2O_2 или органич. гидроперекисей и метабисульфита Na. В качестве диспергирующего агента применяют *n*-алкилфеноксиполиэтоксиэтанолы. Получаемые указанным способом изделия обладают высокой жиронепроницаемостью даже в местах складок и перегибов, не слипаются и не склеиваются. Пример. К смеси 320 ч. этилакрилата (III), 29,5 ч. метилакрилата (IV), 18,4 ч. II, 914 ч. воды и 31,6 ч. 70%-ного водн. р-ра *трет*-октилфеноксиэтоксиэтанола прибавляют при 15° и размешивании 0,5 ч. персульфата NH_4 (V) и 0,5 ч. гидросульфита Na (VI); т-ра поднимается экзотермически до 67°, через 20 мин. смесь медленно охлаждают до 20°. К полученной дисперсии прибавляют отдельно приготовленную смесь 393 ч. III, 36 ч. IV, 22,6 ч. II, 181 ч. воды и 31,7 ч. диспергатора; при размешивании прибавляют 0,5 ч. V и 0,7 ч. VI и полимеризуют при т-ре $\leqslant 60°$, получая дисперсию с содержанием ~43% твердой смолы; 12 порций полученной дисперсии, по 100 ч. каждая, обрабатывают и нейтрализуют: 0,72 ч. $Al(OH)_3$; 1,46 ч. $Al(CH_3COO)_2OH$; 1,71 ч. $Al(CH_3COO)_2(HCOO)$; 1,55 ч. $Ba(OH)_2$; 0,67 ч. $Ca(OH)_2$; 0,88 ч. $Cu(OH)_2$; 1,27 ч. $Mg(CH_3COO)_2$; 0,52 ч. $Mg(OH)_2$; 2 ч. PbO; 2,91 ч. $Pb(CH_3COO)_2$; 1,76 ч. $ZrO(HCOO)_2$; 0,9 ч. $Zn(OH)_2$. Указанные кол-ва основных в-в соответствуют ~1,5-ному кол-ву сополимеризованной II в составе дисперсии. Через 2 часа дисперсии фильтруют и покрывают ими с помощью вальцев образцы мешков из крафт-бумаги с расчетом 907—1362 *г* твердых в-в на 93 *м²* поверхности и быстро сушат на воздухе, получая сплошное блестящее покрытие. Образцы выдерживают испытания на жиронепроницаемость по стандарту Таппі T 454-т (окрашенный скипидар не проникает в течение 30 мин.) и на слипаемость (стандарт Саппі T 477-т) (столбик изделия под давл. 0,14 *кГ/см²* не должен слипаться за 24 часа при 82° при влажности 12% и при 99° при влажности 8%). Физ. свойства покрытий можно изменять соответствующим подбором комбинаций эфиров к-т и самих к-т. Твердость пленок находится в обратной зависимости от размера алкильной цепи в молекуле эфира. Наиболее пригодны составы из 80—90 мол.% III, 16—4 мол.% IV и 4—6 мол.% I или II. В качестве сшивающих в-в предпочтительны соединения Al и Ca. Для получения полупрозрачных, непрозрачных и окрашенных покрытий в дисперсии можно вводить пигменты, красители и инертные наполнители. Ю. Вендельштейн

66265 П. Улучшение свойств полихлорнафталинов для пропитки бумажных конденсаторов и способ пропитки конденсаторов. Кокийон (Perfectionnements aux polychloronaphtalènes servant à l'imprégnation des condensateurs au papier, et aux condensateurs ainsi imprégnés. Coquillion Jean) [Progil]. Франц. пат. 1133391, 26.03.57

Патентуется получение нового типа полихлорнаф-

талина (I) с повышенной т-рой плавления, который, в противоположность технич. I с повышенной т-рой плавления, обладает в тонком слое пластинчатой кристаллич. структурой и, при пропитке бумаги, сообщает ей более высокую диэлектрич. постоянную. Патентуемый I получают тремя способами: а) выбором нужных фракций при перегонке технич. I с умеренным содержанием Cl; б) смешением фракций с высокой и низкой т-рой плавления указанной кристаллич. структуры и в) при перегонке удаляют нежелательные фракции. Патентуются также бумажные конденсаторы (БК), получаемые пропиткой указанным I. Пример 1. Нафталин хлорируют обычным способом до содержания Cl ~ 50%, нейтрализуют, промывают и перегоняют в вакууме, исследуя кристаллич. структуру фракций и отбирая фракции с пластинчатой структурой, которые составляют ~24% от исходной массы I; т. пл. 138°, содержание Cl 55%. БК, пропитанный этими фракциями, обладает емкостью (E) 0,221 $\mu\phi$ при 20—125°. E конденсатора, пропитанного I со средней и высокой т-рой плавления, ~ 0,17 $\mu\phi$, а с низкой т-рой плавления 0,218 $\mu\phi$ при 20—80°. Таким образом пропиткой патентуемым I выигрывают 30% в E или получают БК с E, близкой по величине, но устойчивой в более широких пределах т-ры. E остается постоянной при длительном нагревании при 60°. Пример 2. Образец примера (1) смешивают с равным кол-вом I с т. пл. ~ 92° пластинчатой структуры и получают продукт с т. пл. 116°. Пропиткой получают БК с E 0,219 $\mu\phi$ при 20—110°; E не изменяется при искусств. старении БК. Пример 3. Образец неочищ. I примера (1) перегоняют в вакууме, отбрасывают фракции с низкой т-рой кипения и плавления и продолжают перегонку, собирая фракции с более высокой т-рой кипения требуемой кристаллич. структуры, получают нужного продукта 45% от исходного I с т. пл. 114°, обладающего свойствами, аналогичными продукту примера (2).
Ю. Вендельштейн

66266 П. **Новое бумажное изделие. Мас** (Paper novelties. Maas Fred L.) [Paper Novelty Mfg. Co. Ltd.]. Канадск. пат. 516566, 13.09.55

Патентуется декоративное изделие, состоящее из основного листа бумаги с печатным рисунком на обеих сторонах, от нижнего конца которого простирается вверх срединный разрез, и другого бумажного листа с печатным рисунком на обеих сторонах, идентичным с рисунком нижней части основного листа, и с срединным разрезом, простирающимся вниз от верхнего конца. Указанные листы скрепляют, причем часть каждого листа центрально соединяют с разрезом другого листа. К обоим листам по одну и по другую сторону разрезов прикрепляют две складывающиеся фигуры из китайской шелковой бумаги ячеистой структуры. Патентуется способ скрепления боковых краев указанных листов друг с другом. Приложен рисунок.
Ю. Вендельштейн

См. также: Общие и теоретич. вопросы: кристаллич. структура в аморфной области целлюлозы 66355. Влияние солей металлов на гидролиз целлюлозы 66418. Продукты окисления периодатом Na 66421. Биохимич. синтез целлюлозы 24616Бх. Исследование суспензий под электронным микроскопом 66342. Исследование производных целлюлозы с помощью диффракции х-лучей; методы математич. обработки статистич. и нестатистич. деградации неоднородной целлюлозы 66416. Конфигурация молекул ацетата целлюлозы 66348. Мех. св-ва, склеивание синтетич. смолами, древ.-волокнистых плит и панелей 66037, 66042, 66043, 66045, 66078, 66090, 66092. Патроны для фильтрования 64875. Гигиена труда на з-дах 64897

КРАШЕНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Редакторы *К. М. Маркузе, А. И. Матецкий*

66267. **Электронномикроскопическое изучение структуры поверхности хлопкового волокна. Раманатхан** (An electron mickroscope study of the surface structure of cotton fibre. Ramanathan N.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, BC16, № 10, B436—B440 (англ.)

Исследовано изменение структуры поверхности хлопкового волокна (Си-Айленд) в процессах его обработки методом электронномикроскопич. наблюдения соответствующих реплик (РЖХимБх, 1958, 9612). Сопоставлены структуры поверхностей волокон сырца и волокон, подвергнутых: а) экстрагированию смесью спирта и бензола (1 : 1); б) мерсеризации без натяжения и с натяжением; в) обработке 63%-ным р-ром серной к-ты. После экстрагирования различаются одиночные фибриллы, частично закрытые пектиновыми в-вами, их скопления и области с неясно выраженной структурой. Мерсеризация без натяжения (10 мин. в 22,5%-ном р-ре NaOH при 20°) выявляет две системы фибрилл: одна из них (внешняя) наклонена к оси волокна под углом ~ 30°, вторая — перпендикулярна к оси. Мерсеризация с натяжением дает аналогичные системы. Продольные и поперечные фибриллы имеют одинаковую толщину (100 A). Два типа фибрилл заметны также на препаратах, обработанных H_2SO_4; поперечник продольных фибрилл составляет в этом случае 80 A. Библ. 11 назв.
Л. Беленький

66268. **Набухание волокон хлопка в 15%-ном растворе едкого натра как ключевая микробиологическая реакция для обнаружения химических повреждений. Кох, Хофти** (Die Quellung von Baumwollfasern in 15 gew.-% iger Natronlauge als mikroskopische Schlusselreaktion zum Nachweis chemischer Schädigungen. Koch Paul-August, Hefti Heinz), Textil-Rundschau, 1956, 11, № 11, 645—655 (нем.)

Микроскопические наблюдения картины набухания целлюлозных волокон в 15%-ном р-ре NaOH проведены на ряде образцов с биологич. и хим. повреждениями. Грибообразное набухание характеризует качественно и количественно процесс заплесневения египетского хлопка (заражение спорами *Chaetomium globosum*). Хим. повреждение было вызвано: 1) многократной отваркой в р-ре NaOH при 140°; 2) гипохлоритным белением; 3) перекисным белением; 4) хлоритным белением; 5) обработкой в 20%-ной H_2SO_4 с последующей лежкой; 6) нагреванием при 160—290° в термостате; 7) нагреванием в термостате при 135° с периодич. вдуванием воздуха и воды; 8) действием погоды; 9) процессами стирки; 10) гипохлоритной обработкой ткани, имеющей несминаемую отделку; 11) обработкой р-ром перманганата и 12) обработкой р-рами HJO_4. Микроскопич. изменения от перечисленных воздействий подразделены на 6 типов, характеризующихся различной степенью «грибообразования». Показано, что микроскопич. наблюдения хорошо согласуются с результатами определения степени полимеризации (по вязкости медно-аммиачных р-ров). «Грибообразование» характеризует степень хим. повреждения целлюлозного волокна независимо от того, чем вызвано это повреждение. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 67218.
Л. Беленький

66269. **Ацетилирование хлопка парообразным уксусным ангидридом. II. Ацетилирование с применением солевых катализаторов; свойства ацетилированных волокон. Сакурада, Сакагути. III. Ацетилирование пряжи из хлопка и рами. Сакурада, Са-**

кагути, Ямагути (Sakurada Ichiro, Sakaguchi Yosuyoshi, Yamaguchi Hitoshi), Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Inds, Japan, 1957, 13, № 2, 67—75 (японск.; рез. англ.)

II. Изучен процесс ацетилирования (А) хлопка в парах уксусного ангидрида с применением $ZnSO_4$ и $ZnCl_2$ в качестве катализаторов (К). В случае $ZnSO_4$ процесс А протекает гладко и позволяет получать высокоацетилированные продукты без заметной деструкции волокна. Каталитич. действие $ZnCl_2$ значительно уступает $ZnSO_4$. Получение высокоацетилированной целлюлозы без применения повышенных конц-ий К в этом случае труднодостижимо. Сопоставлены: скорость омыления, растворимость в $CHCl_3$ и ацетоне, а также влагопоглощение продуктов А, полученных с различными К. Высказано предположение, что в случае $ZnCl_2$ имеет место селективное А аморфной части волокна, сопровождаемое очень медленным А кристаллич. части. Характер р-ций А, проведенных в присутствии H_2SO_4 и $ZnSO_4$, аналогичен.

III. Процесс А пряжи (П) из хлопка и рами (в парах $(CH_3CO)_2O$) проводили с применением H_2SO_4 и $ZnSO_4$ в качестве К. Установлено, что номер П не оказывает влияния на скорость А. Суровая хлопчатобумажная П реагирует несколько медленнее, чем беленая П. Равномерность накрашивания ацетилированной П сравнительно хорошая. Применение $ZnSO_4$ не вызывает снижения прочности П в результате А. Повышение степени А сопровождается нарастанием усадки П до 20%. Эта усадка может быть предотвращена натяжением П в процессе А. П из рами поддается А так же легко, как и хлопчатобумажная П, но величина усадки ее значительно ниже. Часть I см. РЖХим, 1957, 72645. О. Голосенко

66270. Повышение свето- и погодоустойчивости хлопка в результате мерсеризации. Голдтуэйт, Робинсон (Improved light and weather resistance of cotton resulting from mercerization. Goldthwait Charles F., Robinson Helen M.), Text. Res. J., 1958, 28, № 2, 120—126 (англ.)

В результате мерсеризации изделия из хлопка становятся более устойчивыми к действию света и погоды, так как испытывают меньшее снижение механич. прочности. Срок службы мерсеризированных тканей повышается на 25—33%. В то же время показатель текучести медноаммиачных и медноэтилендиаминовых р-ров мерсеризированного хлопка в результате инсоляции снижается быстрее, чем немерсеризированного хлопка. Это указывает на то, что процесс мерсеризации способствует деполимеризации хлопка под влиянием света, подобно тому, как это имеет место под влиянием гидролизирующих и окисляющих агентов. К. Маркузе

66271. Применение теории подобия и критериальных уравнений для исследования явления переноса тепла и влаги в процессе сушки хлопка-сырца. Щеколдин М. И., Тр. Среднеаз. политехн. ин-та, 1957, вып. 4, 423—435

Для анализа процесса сушки хлопка-сырца проведены эксперим. исследования коэф. переноса тепла и влаги в ходе слоевого процесса сушки. В периоде постоянной и в периоде падающей скорости сушки хлопка-сырца при критерии внутреннего испарения $\varepsilon > 0$ распределение влажности и т-ры внутри пластинообразных слоев близко к параболическому. Начиная с влажности $W = 25\%$, резко уменьшаются коэф. влагопроводности и термовлагопроводности и возрастет ε. При обработке эксперим. данных автором введены в ур-ние Лыкова новые критериальные величины: $K_{от} = C_v/C_{\bar{v}}$ (отношение действительной объемной теплоемкости к приведенной) и P_n'', что позволило вывести ур-ние, определяющее ход и характер процесса сушки хлопка-сырца: $E_\psi = 0{,}4 + 0{,}274\ (E_к F_0' P_n'' K_{от})$ для периода падающей скорости сушки. Здесь $E_к$ — критерий, характеризующий уд. влагосодержание в момент перехода постоянной скорости сушки в падающую, F_0' — гигрометрич. критерий Фурье, $P_п''$ (модифицированный критерий Постнова) $= N(t_п - t_ц)/(u_п - u_р)$ ($t_п$ и $t_ц$ — соответственно т-ры поверхности и центра пластины, $u_п$ — уд. влагосодержание на поверхности, $u_р$ — равновесное значение). Решение этого ур-ния относительно F_0' дает ур-ние, определяющее функциональную зависимость расхода времени от влажности хлопка-сырца. Л. Беленький

66272. Сравнительное изучение некоторых химических характеристик джута и волокон Hibiscus. Макмиллан, Сен-Гупта, Рой (A comparative study on some chemical characteristics of jute and Hibiscus fibres. Macmillan W. G., Sen Gupta A. B., Roy A.), J. Text. Inst. Trans., 1956, 47, № 5, 1299—1300; J. Indian Chem. Soc., 1956, 33, № 1, 49—53 (англ.)

Найдено 3,1—3,8% ацетильных групп в джуте (Д) и 4,5—5,2% в волокнах группы Hibiscus (H). Содержание лигнина в Д (12—14,5%) оказалось значительно более высоким, чем в Н (9,5—10,8), а холоцеллюлозы более низким. Кол-во свободных и связанных карбоксильных групп колеблется в широких пределах в обоих видах волокон и не может служить критерием их различия. Общая кислотность (определяемая обратным титрованием избытка NaOH) у волокон Н значительно выше, чем у Д. Содержание метоксильных групп в лигнине, выделенном из сравниваемых волокон, практически одинаково, а в углеводных фракциях значительно отличается: 0,85—0,95% для Д и 1,2—1,66% для Н. См. также РЖХим, 1957, 69874. Ю. Вендельштейн

66273. Ультрафиолетовое облучение и эпикутикула шерстяного волокна. Хейли (Ultraviolet irradiation and the wool fiber epicuticle. Haly A. R.), Text. Res. J., 1958, 28, № 2, 182—183 (англ.)

Показано, что повышенная накрашиваемость шерсти, облученной УФ-светом, объясняется изменениями в кутикулярном слое. Волокна с механически или химически поврежденной поверхностью также быстрее сорбируют красители, но последующая инсоляция их не приводит к дополнительному нарастанию сорбционной способности. О. Голосенко

66274. Ускоренная отбелка хлопчатобумажных тканей. Биргер Н. И., Изв. высш. учебн. заведений. Технол. текстильн. пром-сти, 1957, № 1, 151—154

Лабораторными опытами установлено, что при чередовании щел. отварок (по 5—10 мин.) в р-ре 10 *г/л* NaOH и 0,5 *г/л* продукта ОП-10 с обработками в р-ре 5 *г/л* Na_2HPO_4 и 0,5 *г/л* продукта ОП-10 при 20° общая необходимая длительность отварки суровых хлопчатобумажных тканей существенно сокращается. С целью обеспечения хорошей белизны ткани и удаления остатков семенных коробочек целесообразно между операциями обработки на р-ре фосфата и NaOH проводить обработку ткани в р-ре NaClO. В результате 3 циклов описанного процесса суровая бязь арт. 597 приобретает высокую капиллярность и сохраняет высокий показатель вязкости медноаммиачного р-ра целлюлозы. О. Голосенко

66275. Проблема коррозии аппаратуры при хлоритном белении. Дёрфель (Werkstoffprobleme bei der Chloritbleiche. Dorfel E.), Melliand Textilber., 1957, 38, № 4, 413—417 (нем.)

Обзор и анализ различных методов борьбы с коррозией аппаратуры, применяемой при хлоритном белении: применение легированных сталей с высоким со-

держанием Mo; травление аппаратуры к-тами; использование электрополировки нержавеющих сталей; беление в ваннах, содержащих $NaNO_3$; беление в щел. и нейтр. средах с использованием персульфатов, альдегидов и гипохлорита в качестве активаторов $NaClO_2$; катодная поляризация; защитные покрытия и др. Характеристика поведения различных видов кислотоупорных сталей, алюминия, керамики. Начало см. РЖХим, 1957, 69890. И. Фодиман

66276. **Влияние фосфатов и силикатов на шелк-сырец. Часть 2. Влияние полимерных фосфатов на шелк-сырец при обработке водой, содержащей соли железа. Хирата, Кобаяси** (Hirata Akira, Kobayashi Masamitsu), Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Inds, Japan, 1957, 13, № 12, 797—800 (японск.; рез. англ.)

Изучены способность полимерных фосфатов (ПФ) комплексно связывать ионы Fe^{3+} и их влияние на шелк-сырец (ШС) в процессе обработки волокна в воде, содержащей Fe^{3+}. Комплексообразующая способность пиро- и трифосфата с Fe^{3+} найдена более высокой, чем стекловидного метафосфата. Растворяющая способность ПФ по отношению к серицину оказалась пропорциональной их конц-ии. Она понижается с увеличением содержания Fe^{3+} в воде. При конц-ии $< 0,05$ *г/л* влияние ПФ на удаление Fe^{3+} с ШС ничтожно, но становится заметным при конц-ии пиро- и трифосфата в ванне порядка 2,5 *г/л*. Эффективность стекловидного метафосфата мало зависит от его конц-ии. Туше и внешний вид ШС особенно улучшаются при применении трифосфата. Метафосфат не дает заметного эффекта. Наилучший результат достигается при применении ПФ в смеси с мылом. Побурение ШС в процессе водн. обработки пропорционально содержанию Fe^{3+} в воде. Оно наблюдается в заметно меньшей степени при одновременном введении в ванну ПФ и мыла. Часть 1 см. РЖХим, 1958, 10063. К. Маркузе

66277. **О светопрочности красителей и окрашенных волокнистых материалов. Руснак, Фехервари** (Beiträge zur Lichtechtheit von Farbstoffen und gefärbten Faserstoffen. Rusznàk Istvan, Fehervári M. Maria), Textil — Praxis, 1958, 13, № 3, 293—296, 297—298, 10 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Изучено действие УФ-лучей на водн. р-ры прямых азокрасителей (К) (хлорамин чисто голубой FF и 5 других К близкого строения), а также на окрашенные и неокрашенные ткани из хлопка, вискозного волокна и шерсти. Под влиянием инсоляции сорбционная способность неокрашенных целлюлозных волокон по отношению к прямым К падает, а шерстяных волокон возрастает. При этом степень полимеризации целлюлозы снижается, а содержание альдегидных групп нарастает. На окрашенном волокне эти изменения менее выражены. Предполагается, что защитное действие К основано на их способности к окислению. Р-ры К под влиянием света изменяют свою окраску, и содержание в них субстантивной компоненты снижается. Изучение отношения р-ров *п*- и *о*-аминоазобензола к действию окислителей и инсоляции показало, что при действии УФ-лучей эти К, так же как и при темновой р-ции, подвергаются окислительному распаду с образованием фенола и хинона. Повышенная светоустойчивость *о*-аминоазобензола объясняется образованием внутримолекулярной водородной связи между N-атомами азо- и аминогруппы. К. Маркузе

66278. **Равновесное поглощение найлоном анионных красителей производных α-нафтиламин → β-нафтола. Палмер** (Equilibria on nylon of anionic dyes based on α-naphthylamine → β-naphthol. Palmer H. J.), J. Text. Inst. Trans., 1958, 49, № 1, 33—39 (англ.)

Изучена сорбция найлоном 66 одиннадцати очищ. красителей (К) типа α-нафтиламин → β-нафтол, содержащих от 1 до 5 различно расположенных сульфогрупп в молекуле. В структуре волокна (В) изменяли содержание конечных аминогрупп и природу основных стабилизаторов. При всех исследованных значениях pH ванны (от 3 до 10) величина сорбции находилась в прямой зависимости от содержания конечных аминогрупп. С повышением степени сульфирования и повышением pH ванны адсорбция понижалась. На характер зависимости сорбции К от pH ванны, наряду с другими факторами, оказывают влияние основность конечных групп В и форма кривой потенциометрич. титрования К. О. Голосенко

66279. **Строение и свойства основных красителей на полиакрилонитрильных волокнах. Вегман** (Konstitution und Eigenschaften basischer Farbstoffe auf Polyacrylnitrilfasern. Wegmann J.), Melliand Textilber., 1958, 39, № 4, 408, 409—412, 413—414 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

В результате сопоставления структуры и свойств основных красителей установлена закономерная связь между светопрочностью красителей и их основностью. С повышением основности красителя его светопрочность на полиакрилонитрильном волокне, как правило, понижается. Это объясняется характером образующейся связи между красителем и волокном. Наименее светопрочные окраски обусловлены образованием чисто ионной связи с кислыми группами волокна. Чем более характер взаимодействия сдвигается в сторону образования гомеополярных связей, тем более повышается устойчивость краски к действию света, что, по-видимому, объясняется частичным обобществлением электронных облаков красителя и волокна. В этом случае часть поглощенной энергии передается субстрату и тем задерживает фотохим. разрушение молекул красителя. Такой взгляд находит косвенное подтверждение на примере проционовых красителей, где образование ковалентной связи с целлюлозным волокном влечет за собой значительное повышение светопрочности некоторых красителей. К. Маркузе

66280. **Крашение синтетических волокнистых материалов и их смесок ходовыми способами. Витвер** (Das Färben von synthetischen Faserstoffen und deren Mischgespinsten nach Continue — Verfahren. Wittwer R.), Textil — Rundschau, 1958, 13, № 3, 160—163 (нем.)

Рассмотрены способы крашения тканей на плюсовке с применением для фиксации красителя сухого прогрева, пропаривания, обработки в горячей кислой ванне, в парах трихлорэтилена. Для окрашивания содержащихся в тканях целлюлозных волокон в состав плюсовочной ванны вводят цибакроновые или высокодисперсные кубовые красители. Приведены типовые режимы крашения, даны рекомендации в части использования аппаратуры. О. Голосенко

66281. **Резервные эффекты на смешанных тканях из хлопка, триацетата и их комбинаций с другими волокнами. Шёнеберг** (Reserveeffekte bei Arnel — Triazetat/Baumwoll — Mischgeweben und Kombinationen mit anderen Fasern. Schoeneberg W. A.), Melliand Textilber., 1958, 39, № 2, 175—178 (нем.)

Смешанные ткани (Т) из хлопка и арнела (триацетатного волокна) находят все более широкое распространение в США, поскольку они по сравнению с чистыми хлопчатобумажными Т имеют ряд существенных преимуществ. На таких Т легко получают различные эффекты в крашении, придающие им вид пестротканных. Они меньше мнутся, более устойчивы к повышенной т-ре, меньше усаживаются и допускают стойкое плиссирование. В связи с более высокой химич. стойкостью арнела по сравнению с ацетатным шелком, указанные изделия могут мерсеризоваться

и окрашиваться кубовыми или проционовыми красителями с сохранением белого цвета триацетатного волокна. Отварку Т производят при pH 9,0—9,5 в р-ре моющего продукта (на основе сульфированных жирных спиртов) и пирофосфата Na, термофиксацию — при 200—210° на рамах с газовым обогревом (или контактным способом), мерсеризацию — в р-ре NaOH уд. в. 1,20—1,25, отбелку — в перекисных или хлоритных р-рах. Аппретируют Т смолами мочевиноформальдегидного типа. Приведен технологич. процесс подготовки и крашения Т кубовыми красителями (в аппарате с расплавленным металлом, по плюсовочно-запарному или плюсовочно-джиггерному способу) и проционовыми красителями (по плюсовочно-бикарбонатному способу). Указан список рекомендуемых кубовых красителей. О. Голосенко

66282. **Производство хлоринового трикотажного полотна. Абрамов С. А.**, Легкая пром-сть, 1958, № 1, 16—18

Описаны технологич. процессы, применяемые на ф-ках: Тишино-Сокольничеокой, Красная Заря, Красное Знамя, им. Микояна. На ф-ке им. Микояна суровое хлориновое полотно промывают в жутовой барке 15 мин. при 40° в р-ре 0,3 *г/л* препарата ОП и красят при 30—40° индигозолевыми или дисперсными красителями. Режим крашения индигозолевыми красителями: обработка при 30—40° 5 мин. в р-ре гидросульфита Na (0,05—0,1 *г/л*), 10 мин. после введения $NaNO_2$ (2 *г/л*) и 20 мин. после дачи красителя (1% от веса волокна). Окисляют окраску 30 мин. при 40° в свежей ванне, содержащей 2 *г/л* H_2SO_4. Изделия промывают в холодной воде, в р-ре Na_2CO_3 (0,5 *г/л*) при 35°, еще раз в холодной воде, сушат на сушильной машине СТФ-2 и отделывают на каландре с сукном при 40°. О. Голосенко

66283. **Новые вещества и процессы в красильной промышленности. Валь** (Matières et procédés nouveaux de l'industrie tinctoriale Wahl Henri), Ind. nat., 1958, № 1, 11—17 (франц.)

Обзорный доклад, характеризующий развитие технологич. процессов в красильно-отделочном произ-ве. К. Маркузе

66284. **Текстиль. Годовой обзор по химическим материалам. Красни, Гаррис** (Textiles. I/EC annual reviews. Krasny J. F., Harris Milton), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 1, A38—A40 (англ.)

Кратко рассмотрены перспективы роста потребления химич. материалов текстильной пром-стью США. С. Светов

66285. **Обзор (по отделке тканей) за истекший 1957 год. Вуд** (Highlights of the past year Wood P. J.), Amer. Dyestuff Reporter, 1957, 46, № 24, 920—928 (англ.)

Рассмотрены новые виды оборудования для опаливания, беления, крашения, отделки, печати, промывки и сушки тканей, а также для проведения лабор. испытаний текстильных материалов. С. Светов

66286. **Крашение шерсти и синтетических волокон металлокомплексами красителей. Бернард** (Das Färben mit Metallkomplexfarbstoffen auf Wolle und synthetischen Fasern. Bernard Walter), Textil — Praxis, 1958, 13, № 2, 192—195, 8 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Рассмотрены свойства и способы применения металлсодержащих красителей с комплексом 1 : 1 и 1 : 2 в крашении шерсти и полиамидного волокна. Отмечены их преимущества и недостатки; даны практич. сведения по использованию красителей в условиях красильного произ-ва. К Маркузе

66287. **Химизм и техника крашения полиакрилонитрильных волокон по Cu^{I}-ионному способу. II Рат, Рем, Румлер, Шпехт** (Chemismus und Technik des Färbens von Polyacrylnitrilfasern nach dem Kupfer (I)-ionen-Verfahren II. Rath H., Rehm H., Rummler H., Specht E.), Melliand Textilber., 1957, 38, № 5, 538—542 (нем.)

Применение гидроксиламинсульфата или гидразинсульфата для восстановления $CuSO_4$ требует осторожной дозировки и постоянного контроля редокс-потенциала во избежание разрушения красителя или перевосстановления Cu^{2+} до металич. Cu. Поэтому авторы разработали новые варианты проведения процесса крашения полиакрилонитрильных волокон кислотными красителями по Cu^{I}-ионному способу. а) Метод с Fe-купоросом. В красильную ванну, подкисленную винной или молочной к-той до pH 3—4 вносят при 20—40° 5% $CuSO_4$, 10% $FeSO_4$ и 3% красителя; вводят материал, быстро повышают т-ру до 100° и красят 1—1,5 часа. б) Метод с сульфитными щелоками. В красильную ванну вводят 10% $CuSO_4$, 10% сухого экстракта сульфитноцеллюлозных щелоков и 5% красителя; вводят материал, доводят т-ру за 15 мин. до 100° и красят 1 час; pH ванны в процессе нагревания понижается до 2—3. в) Комбинированный способ. Он отличается от (а) дополнительным введением 1% сухого сульфитноцеллюлозного экстракта и дает особенно благоприятные результаты. г) Электролитич. способ. Красят в ванне содержащей 10% $CuSO_4$, 1% винной к-ты и 5% $(NH_4)_2SO_4$ в которую введены медные катод и анод; ванну доводят до кипения, включают ток (0,7 *в*, 0,3 *а/дм²*) и красят в этих условиях до конца. Часть I см. РЖХим, 1957, 72666. О. Голосенко

66288. **Химизм и техника крашения полиакрилонитрильных волокон Cu-ионным способом. Часть II. Способ с применением комплексов одновалентной меди. Рат, Шпехт** (Chemismus und Technik des Färbens von Polyacrylnitrilfasern nach dem Kupfer (I)-ionen-Verfahren. II. Das Kupfer(I)-Komplex-Verfahren. Rath H., Specht E.), Melliand Textilber., 1958, 39, № 3, 281—282 (нем.)

В целях устранения недостатков, связанных с необходимостью применения восстановителей ионов Cu^{2+}, разработан способ крашения, при котором медь вводится в красильную ванну уже в одновалентном состоянии. Для этого применяют водорастворимые и стабильные комплексы Cu^{I}, образуемые ею с ароматич. и алифатич. нитрилами. Практически наиболее пригодны хлористоводородные соли 1 : 2 комплекса Cu^{I} с динитрилом малоновой или фталевой к-ты и 1 : 4 комплекса Cu^{I} с нитрилом салициловой к-ты. $K_3[Cu(CN)_4]$ или комплексные соединения Cu^{I} с тиосульфатом, тиомочевиной и этилентиомочевиной не могут быть использованы, так как они не вступают во взаимодействие с нитрильными группами волокна. В красильную ванну, подкисленную 2 *г/л* HCOOH (88%-ной) до pH 2,5—3, вводят при 70° растворенный кислотный краситель и солянокислую соль Cu^{I}-комплекса. Нагревают до 80°, вводят отваренный материал и красят 60—90 мин. при т-ре, близкой к 100°. Дозировка Cu^{I}-комплекса (в молях) равна кол-ву молей введенного моносульфированного красителя плюс (вес волокна в *кг* × 0,045). Показатели прочности окрасок при этом сохраняются на том же высоком уровне, что и при обычном медноионном способе крашения. Даны указания по приготовлению рекомендованных растворимых комплексов Cu^{I}. См. предыдущий реферат РЖХим 1957, 72666 О. Голосенко

66289. **Влияние крашения кубовым черным на прочность хлопчатобумажных ниточных изделий при хранении в складских и атмосферных условиях. Сообщение II. Грибоедов Д. Н., Михайлова Т. А.**, Тр. Ленингр. текстильн. ин-та, 1958, № 7, 103—109

Проведены сравнительные испытания хлопчатобу-

мажных вышивальных ниток (мулине 61/12), неокрашенных, окрашенных сернистым черным и окрашенных кубовым черным красителями, на устойчивость их к длительному хранению (6 месяцев) в различных условиях влажности. Во всех случаях пряжа, окрашенная кубовым черным красителем, теряла в прочности не более чем неокрашенная пряжа, тогда как черный сернистый краситель вызывал значительное разрушение волокна, связаннное с образованием H_2SO_4. Окрашенная черным кубовым красителем мерсеризированная пряжа вообще не показала снижения механич. прочности, даже в условиях открытого хранения в наружных атмосферных условиях. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 30389. О. Голосенко

66290. **Сернистый черный краситель — катализатор распада окрашенных им тканей. Сергеева З. И.,** Хмельницкая И. Л., Текстильн. пром-сть, 1958, № 1, 34—37

Изучение процесса старения хлопчатобумажных тканей, окрашенных сернистым черным красителем, показало, что в процессе старения лабильные полисульфидные и дисульфидные группировки красителя окисляются с образованием перекисных соединений и свободной H_2SO_4, катализирующих разрушение целлюлозы под воздействием влаги и кислорода воздуха. Примесь свободной S в красителе не влияет на разрушение ткани. Распад красителя при старении и его каталитич. влияние на волокно могут быть почти полностью предотвращены алкилированием лейкосоединения красителя на волокне (отработкой ткани CH_3J в щел. среде). Нанесение на ткань нейтрализующих к-ту в-в не предотвращает распада красителя, но частично защищает волокно от действия образующейся H_2SO_4. Очень хорошее сохранение механич. прочности ткани достигается при обработке сернистых окрасок закрепителем. ДЦУ. О. Голосенко

66291. **Непрерывное крашение ацетатных, триацетатных и териленовых тканей по способу «Вапокол». Гарретт** (Das Vapocol-Verfahren, ein kontinuierliches Verfahren zum Färben von Azetat-, Triazetat- und Terylengeweben. Garrett D. A.), Textil-Praxis, 1958, 13, № 3, 287—288, 10 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Краткие сведения о разработанном фирмой I. C. I. (Англия) ходовом способе крашения тканей дисперсными красителями. Изделия плюсуют загущенной дисперсией дюранолового или дисперсолового красителя (в пасте), сушат и фиксируют 15—120 сек. в камере с парами трихлорэтилена (т. кип. 87°). При пропуске через горячую воду (85—90°) адсорбированный р-ритель полностью извлекается из волокна. Способ позволяет получать темные оттенки на ацетатном и триацетатном волокне и светлые оттенки на терилене. В связи с сильным набуханием волокна натяжение ткани, должно поддерживаться минимальным (для легких тканей $\leqslant$ 25 *г/см*). Метод может быть также использован для непрерывного крашения филаментарных и штапельных нитей. Трихлорэтилен почти полностью регенерируется. К. Маркузе

66292. **Крашение (пряжи) на паковках реакционными красителями типа проционовых и цибакроновых. Анник** (Das Färben von Wickelkörpern mit Reaktiv-Direktfarbstoffen vom Typ der heiß- und kaltfärbenden Procion — Marken sowie der heiß färbenden Cibacron — Marken. Annicq J.), Melliand Textilber., 1958, 39, № 4, 414, 415—416 (нем.)

По данным лабор. и производственных исследований установлены наиболее благоприятные технологич. режимы крашения пряжи на паковках в циркуляционных аппаратах. При крашении вискозного шелка в аппарат заливают холодную воду, к которой в процессе циркуляции постепенно добавляют р-р красителя и затем по каплям смешанный р-р щелочи и соли. Красители, обладающие низким сродством к волокну, могут быть заранее введены в ванну при ее приготовлении. По другому способу р-р красителя постепенно вводят в циркулирующую ванну, заранее содержащую все необходимое кол-во щелочи и соли. После крашения следует промывка при 80° и мыловка при 90°. Вискозный шелк обрабатывают на бобинах. Их получают на прецезионных шпульных машинах крестовой намоткой шелка (на гильзы из спиральной проволоки) с плотностью 500 *г/л*. Плотность муслиновой и креповой пряжи может быть повышена до 650 *г/л*. Вода для крашения должна быть абсолютно мягкой и иметь pH $\leqslant$ 7. Нагрев ванн с помощью острого пара не допустим. Хлопчатобумажную пряжу красят в случае холоднокрашивающих процноновых красителей с добавкой Na_3PO_4 и в случае цибакроновых красителей с добавкой NaOH. О. Голосенко

66293. **Процноновые красители и их значение для истории красильного производства. Лунн** (Os corantes Procion um verdadeiro marco na história da tinturaria. Lunn K. A.), Rev. bracil quím., 1957, 44, № 264, 469—470, 472 (порт.)

Общие сведения об ассортименте, свойствах и способах применения двух типов процноновых красителей в крашении и печати. О. Голосенко

66294. **Крашение целлюлозных волокон процноновыми красителями. Уэстон** (La tintura delle fibre cellulosiche con i coloranti Procion. Weston C. D.), Tinctoria, 1957, 54, № 8, 311—314 (итал.)

Обсуждены свойства и способы применения процноновых красителей фирмы ICI (Англия), образующих химич. связь с целлюлозой хлопка. В статье в основном использованы эксперим. материалы, ранее опубликованные Т. Виккерстафом. См. РЖХим, 1958, 10082. К. Маркузе

66295. **Прочное крашение хлопка, льна и вискозы реакционноспособными красителями. Фаулер** (Das Echtfärben von Baumwolle, Leinen und Viskose mit reaktionsfähigen Farbstoffen. Fowler J. A.), Prakt. Chem., 1958, 9, № 2, 51—55 (нем.)

Обсуждаются способы крашения текстильных изделий процноновыми красителями обычного типа и Н-ряда. Приводятся эксперим. данные о влиянии условий крашения на степень фиксации отдельных марок красителей, даются практич. рекомендации по проведению процесса. К. Маркузе

66296. **Крашение геланки. Беккерат** (Das Färben von Helanca. Beckerath Hans von), Z. ges. Textilind., 1958, 60, № 6, 239—240 (нем.)

Краткие сведения о крашении эластичных растягивающих найлоновых нитей (с фиксированной извитостью волокна) и изделий из них. Наибольшее применение имеют дисперсные, избранные кислотные красители и затем металлсодержащие комплексы типа 1 : 2. О. Голосенко

66297. **Крашение акрилана и его смесок с шерстью. Листер** (The dyeing of acrilan and vool-acrilan blends. Lister G. H.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1958, 74, № 3, 158—162. Discuss., 162—163 (англ.)

Определена связующая способность акрилана по отношению к H_2SO_4 при 60° Заметная ионизация основных групп сополимера наступает только при pH < 2,6. Максим. поглощение H_2SO_4 имеет место при pH < 2,0 и составляет ~ 2% к весу волокна. На основе изучения зависимости поглощения кислотных красителей от pH ванны выявлены условия, обеспечивающие полное прокрашивание волокна. Установлено влияние сильнокислой среды, требуемой для удовлетворительного крашения акрилана на прочность шерстяного волокна и износоустойчивость смешанной ткани. Обсуждены практич. проблемы крашения из-

делий кислотными и кислотными хромирующимися красителями, возникающие в связи с необходимостью пользования сильнокислыми ваннами. О. Голосенко

66298. Крашение акрилана. Штерн, Шмидлин (Das Färben von «Acrilan» Stern H., Schmidlin H. U.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1958, 13, № 3, 110—113 (нем.)

Детальные рекомендации фирмы Циба (Швейцария) по технологии подготовки и крашения изделий из акрилана (а также его смесок с целлюлозными волокнами и шерстью). В приведенных таблицах для большого ассортимента рекомендованных цибацетовых, кислотных, неолановых, цибалановых, хромовых и деорлиновых красителей даны подробные сведения о достигаемых показателях их прочности на этом волокне и технич. свойствах окрасок. О. Голосенко

66299. Крашение акрилана.— (Das Färben von Acrilan.—), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1958, 13, № 3, 144—145 (нем.)

Рассмотрена применимость различных классов и групп красителей (кислотных, металлсодержащих, хромовых, основных дисперсных, кубовых индигозолевых) для крашения акриланового волокна и даны соответствующие рекомендации (исходя из опыта красильной лаборатории фирмы Сандоц). Отмечается большая чувствительность акрилана к быстрому охлаждению, сопровождаемая большой усадкой, ухудшением грифа, образованием стойких заломов. Поэтому процессы следует вести по возможности без промежуточной расхолодки изделий. Охлаждение ванны после конца крашения надо производить постепенно, со скоростью, не превышающей 1,5° в 1 мин. Постепенно расхолаживать водой можно лишь после того, как т-ра ванны снизится естественным путем до 55°. О. Голосенко

66300. Крашения акрилана и его смесок. Зигрист (Färben von Acrilan und Acrilan — Mischungen. Siegrist G.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1958, 13, № 3, 134—143 (нем.)

Подробно рассмотрены способы крашения изделий из акрилана CN-3000 (содержащего 88% акрилонитрила, 6% винилацетата и 6% сополимера основного характера) и даны ценные практич. указания. Приведены в виде таблиц списки рекомендованных фирмой Гейги (Швейцария) для крашения этого волокна кислотных, иргалановых, эриохромовых и сетациловых красителей с подробным указанием достигаемых показателей прочности окрасок. О. Голосенко

66301. Однотонное крашение смесок акрилана с шерстью. Хиндл (The union dyeing of acrilan — wool blends. Hindle Walter H.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1958, 74, № 3, 151—156. Discuss., 156—157 (англ.)

Для эффективного крашения акрилана анионными красителями требуется поддерживать pH ванны на уровне < 3,0, но в этих условиях шерсть сильнее накрашивается, чем акрилан, а нейтр. кислотные красители выпадают из р-ра. Это препятствует получению равномерных окрасок на смешанных изделиях. Новый разработанный способ однотонного крашения свободен от этих недостатков. Он основан на введении в ванну катионактивного вспомогательного продукта, способного давать комплекс с анионными красителями, и неионогенного продукта (полиоксиэтиленового эфира жирного спирта), переводящего этот комплекс в высокодисперсное состояние. В этих условиях равномерное накрашивание обоих видов волокон достигается за промежуток времени, не превышающий обычной длительности процесса крашения чисто шерстяных тканей, при одновременном понижении требуемой конц-ии к-ты. Для этого способа крашения могут быть использованы металлсодержащие, кислотные и хромовые красители. В работе подробно рассмотрены рекомендуемые режимы обработки и приведен ряд кривых по кинетике крашения, поясняющих влияние отдельных факторов на выбирание красителей и выравнивание окрасок. О. Голосенко

66302. Крашение смешанных тканей из акрилана и целлюлозных волокон.— (Das Färben Michgeweben aus Acrilan und Cellulosefasern.—), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1958, 13, № 3, 147—148 (нем.)

Большинство смешанных тканей из акрилана и хлопка содержит 70% синтетич. волокна, так как при меньшем содержании акрилана не достигается стойкой плиссировки. Для окрашивания акрилановой компоненты применяют кислотные (для ярких и светлых оттенков) и хромирующиеся красители (для темных цветов), хорошо резервирующие хлопчатобумажное волокно. Во избежание повреждения хлопка следует H_2SO_4 заменять на H_3PO_4 и пользоваться пониженной конц-ией к-ты. Одноцветные окраски получают одрованным способом, применяя смесь дисперсных и прямых красителей; при этом для черного цвета берут диазотирующиеся марки, проявляемые бета-оксинафтойной к-той. О. Голосенко

66303. Новый способ высокотемпературного крашения акриловых волокон. Хачоян, Нидерхаусер (New method for the high-temperature dyeing of acrylic fibres. Khachoyan J., Niederhauser J. P.), J Soc. Dyers and Colourists, 1958, 74, № 3, 133—138. Discuss., 138—139 (англ.)

Детально описан новый разработанный способ крашения акрилонитрильных волокон при высокой т-ре, основанный на модификации нитрильных групп под влиянием гидроксиламина или его солей. Образующиеся в структуре высокополимера амидоксимные группы обусловливают появление хорошего сродства у волокна к растворимым и нерастворимым красителям различных классов — кислотным, прямым, металлсодержащим, фталоцианиновым и т. п. Крашение ведут в ванне, содержащей краситель и 1—10 *г/л* гидроксиламинсульфата, в течение 30—60 мин. при 120—130°. Применение т-ры порядка 100—105° не обеспечивает удовлетворительных результатов. В процессе крашения орлон 42 теряет 12—14% своей начальной прочности, т. е. примерно столько же, сколько это волокно теряет при крашении основными красителями под давлением. Приведен список светопрочных красителей различных классов, пригодных для крашения полиакрилонитрильных волокон по новому способу. О. Голосенко

66304. Печатные загустки, с низким содержанием твердых веществ. Шёнефельд (Substanzarme Verdickungsmittel im Textildruck. Schönefeld Heinrich), Dtsch. Textiltechn., 1958, 8, № 1, 33—37 (нем.)

Такого рода загустки (З) требуются в тех случаях, когда печатные ткани (Т) не подвергаются последующей промывке. Низкое содержание твердых в-в предотвращает излишнюю жесткость набитых участков Т. В работе изучены условия образования и свойства нейтр. силикатных гелей. образуемых при взаимодействии силиката Na с р-рами к-т. Было найдено, что в чистом виде нейтр. силикатные гели непригодны в качестве загустителей в связи с их грубой мицеллярной структурой и малой клейкостью. Технич. свойства геля значительно улучшаются в присутствии гардиноля OTS (Na-соль сернокислого эф. олеилового сп.) как защитного коллоида. Наилучшие результаты в печати дали смешанные З из силикатного геля с альгинатом, гликолатамилозой (эф. крахмала), гликолатцеллюлозой и формальдегидным производным крахмала. Способы приготовления таких З подробно описаны. Обычный клейстеризованный крахмал для

этих целей непригоден, так как он осаждается силикатным гелем в нерастворимой форме. Даны подробные указания и примеры по применению смешанных З в печати Т прямыми красителями (в том числе закрепляемыми медными солями и диазосочетанием) и пигментными красителями. Отмечены низкая стоимость предложенных З и достигаемое удешевление процесса, в связи с исключением операций по промывке Т. О. Голосенко

66305. **Колористическая расцветка текстильных изделий с помощью пигментов. Холл** (Colouring textile materials with pigments. Hall A. J.), Text. Recorder, 1958, 75, № 900, 70—72 (англ.)

Обзор патентных материалов по приготовлению пигментных красок с синтетич. связующими и их использованию в печати тканей из целлюлозных и химич. волокон. К. Маркузе

66306. **К вопросу огнезащитной отделки текстильных изделий из целлюлозных волокон. Сообщение 1. О способе обработки фосфорной кислотой и мочевиной. Шифнер, Ланге** (Beiträge zur Flammfest — Ausrüstung von Cellulosetextilien. 1. Mitt. Über das Phosprorsäure — Harnstoff — Verfahren. Schiffner Rudolf, Lange Gottfried), Faserforsch. und Textiltechnik, 1957, 8, № 11, 435—443 (нем.; рез. русск., англ.)

Хлопчатобумажные и вискозные штапельные ткани (Т) в сравнительных условиях были обработаны: а) р-рами фосфорной к-ты и мочевины, а также б) содержащими CH_2O сплавами этих компонентов. После конденсации и тщательной промывки дистил. или водопроводной водой определены механич. прочность (П) изделий и их отношение к возгоранию. Выявлено, что обработка вызывает заметное снижение механич. П, в особенности мокрого волокна, усиливающееся с ростом конц-ии пропиточного р-ра. Это падение П несколько меньше при способе (б). Учитывая низкую П мокрого вискозного волокна, оба способа обработки не должны применяться для отделки штапельных Т. Впервые показано, что при горячей промывке отделанной Т жесткой водой наблюдается значительно меньшее снижение П, чем при промывке дистил. водой. Однако при этом, в связи с ионообменной способностью аппрета, эффект огнезащиты снижается. Анализ отделанных образцов показал, что мол. соотношение азота к фосфору в них колеблется ~ 1, что указывает на образование однозамещенной NH_4-соли фосфорнокислого эфира целлюлозы: Цел. ОРО(ОН)-(ONH_4). Попытки повысить устойчивость огнезащитного эффекта к действию жесткой воды, посредством устранения способности аппрета к ионному обмену, не привели к положительным результатам. О. Голосенко

66307. **Отделка, не требующая глажения изделий. Ваннов** (No — iron finish. Wannow H. A.), Text. J. Australia, 1957, 32, № 8, 936, 938, 940 (англ.) См. РЖХим, 1957, 42484

66308. **Непромокаемость и водоупорность тканей. Роша** (Imperméabilisation et hydrophobation des tissus. Rochas Paul), Teintex 1958, 23, № 1, 45 (франц.)

При испытании водоупорности тканей на дождевальном аппарате Бундесмана следует обращать внимание на влагопоглощение образца после 10 мин. дождевания. На удержание влаги влияют набухаемость текстильного материала, структура ткани и поверхности волокон. Снижение влагопоглощения более чем на 50% указывает на хорошее качество водоотталкивающей обработки. См. РЖХим, 1958, 10096 О. Славина

66309. **Изменение цвета смешанных шерстяных тканей, содержащих полиэфирные волокна, под влиянием высокой температуры. Янтаи, Шаги, Тобиш** (Poliészter tartalmú kevert gyapjúsvözetek színváltozása magas hőfokon. Jantai Arpád, Sághy Magda, Tobisch Ferenc) Magyar textiltechn., 1957, № 3, 146—148 (венг.)

Лабораторные опыты, проведенные в связи с поступлением рекламации от потребителей на костюмную ткань, содержащую 33% шерстяной пряжи (окрашенной в черный цвет), 34% пряжи из вискозных нитей (окрашенных в процессе прядения), а также 23% некрашенных и 10% окрашенных (дисперсными красителями) нитей из полиэфирных волокон, показали, что причина изменения цвета и огрубения ткани связана с наличием в ней полиэфирного компонента. Несмотря на то, что нормальная т-ра размягчения сухих полиэфирных волокон составляет 235—240°, эти волокна в условиях глажения, через влажную тряпку размягчаются уже при т-ре утюга в 200°. Для устранения подобных дефектов необходимо или регулировать условия глажения или добиваться повышения т-ры размягчения полиэфирных волокон до 300°. С. Розенфельд

66310. **Количественный химический анализ состава текстильных материалов. Миглевский** (Kvantitativna hemiska analiza sastava tekstilnog materijala. Miglevski Vladimir), Tekstilna ind., 1957, 5, № 2, 58—65 (сербо-хорв.)

Подробно изложены хим. методы колич. определения натуральных, искусств. и неорганич. волокон в смесях, основанные на последовательном растворении или разрушении отдельных компонентов. Даны ф-лы для расчета состава текстильных материалов по данным анализа и таблицы необходимых поправочных коэффициентов. Библ. 4 назв. См. РЖХим, 1958, 34780. З. Бобырь

66311. **Определение класса красителей на окрашенных природных и синтетических волокнах.—** (Identification of dyestuff classes on dyed natural and synthetic fibers.—), Amer. Dyestuff Reporter, 1958, 47, № 1, P9—P17; Text. Inds, 1958, 122, № 1, 101—103 (англ.)

Подробное изложение методики и систематич. хода анализа окрасок, разработанных комитетом Американской Ассоциации текстильных химиков и колористов. Методикой охвачено 13 классов красителей (КК) на целлюлозных волокнах, 9 КК на шерсти и шелке, 5 КК на ацетате и триацетате, 9 КК на полиамидных и 5 КК на полиакрилонитрильных волокнах. Отдельно приведены способы испытания окрасок на полиэфирных волокнах. С помощью составленных таблиц можно идентифицировать практически любые виды красителей и большинство пигментов, используемых в крашении и печати текстильных изделий (за исключением новой группы красителей, вступающих в химич. связь с волокном). О. Голосенко

66312. **Определение устойчивости окрасок и печати к действию пота. Бюлер** (Die Bestimmung der Schweißechtheit von Färbungen und Drucken und ihre Problematik. Bühler M.), Melliand Textilber., 1958, 39, № 3, 285—288 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описаны и критически рассмотрены временно используемые в ГДР, Англии и США лабор. способы испытания устойчивости окрасок к воздействию пота. Отмечено значительное влияние содержащихся в естественном поте оксикарбоновых и аминокислот на изменение окрасок, выполненных металлсодержащими красителями. Трудности, встретившиеся в разработке способов, наиболее близко воспроизводящих действие естественного пота на различного вида окраски, задерживают нормирование этого вида испытания. К. Маркузе

66313. Методы испытания текстильных изделий.— (Methods of testing textiles.—), Canad. Text. J., 1958, 75, № 2, 56—58 (англ.)

Описание методов № 46 и 47 Международного стандарта (ИСО) на «Способы испытания окрасок». В них даны характеристика серой шкалы и способы ее использования для оценки степени изменения окрасок и закрашивания белого материала при проведении испытаний устойчивости окрасок к различным видам мокрых обработок. К. Маркузе

66314. Опыт нормирования способов испытания текстильных вспомогательных продуктов. Сообщение 10. Определение способности поверхностноактивных веществ диспергировать азопигменты. Сообщение 11. Определение способности поверхностноактивных веществ диспергировать лейкокислоты кубовых красителей. Швен, Раккеман (Versuche zur Normung der Prüfmethoden für Textilhilfsmittel. 10. Mitt.— Ermittlung des Azopigment — Dispergiervermögens oberflächenaktiven Körper. 11. Mitt. Ermittlung des Küpensäure — Dispergiervermögens oberflächenaktiver Körper. Schwen G., Rackemann C.), Melliand Textilber., 1956, 37, № 4, 456—457, № 11, 1345—1347 (нем.)

10. На основе проведенных исследований предложена следующая методика испытания. В пробирки, содержащие 10 *мл* диазораствора из прочнокрасного основания KB (по конц-ии эквивалентного р-ру нафтола), добавляют переменное кол-во (30—1 *мл*) 0,5%-ного р-ра вспомогательного продукта, дистил. воды (1—30 *мл*) до равного объема и по 10 *мл* нафтола AS-SW (5 *г/л*); pH смеси 3,5. Пробирки с содержимым перемешивают однократным перевертыванием и определяют миним. конц-ию диспергатора, предотвращающую осаждение азопигмента. Активность диспергатора тем выше, чем меньше его требуется в процентном отношении к весу нафтола.

11. Берут 3 различных индантреновых красителя в форме ультраконцентрированных порошков: яркозеленый FFB, оливково-зеленый B и темно-синий BOA. В ряд пробирок вводят от 15 до 1 *мл* 0,5%-ного р-ра поверхностноактивного продукта, дистил. воды до общего объема 15 *мл* и по 5 *мл* маточного р-ра красителя (5 *г/л*) совместно с 5 *мл* разб. HCOOH (5 *мл* 85%-ной к-ты в 100 *мл* воды); pH р-ра 3—3,5. Перемешивают однократным перевертыванием пробирок. Определяют миним. конц-ию диспергатора, предотвращающую выпадение из р-ра лейкокубовой к-ты. Активность диспергатора тем выше, чем меньше его весовой расход в процентном отношении к весу сухого красителя. Эта активность определяется по отношению к каждому из 3 красителей. Сообщение 9 см. РЖХим, 1958, 27412. К. Маркузе

66315. Стандартные способы испытания воспламеняющихся и невоспламеняющихся текстильных изделий. Уорд (Standard tests for flammable and flameproof textiles. Ward F.), Text. Recorder, 1958, 75, № 899, 74—77 (англ.)

Детально описаны американский и британский стандартные способы испытания тканей на воспламеняемость; дана их критич. оценка. О. Голосенко

66316. Испытание тканей со специальными видами отделки. Вельтцин, Фогель (Untersuchungen an hochveredelten Geweben. Weltzien W., Vogel P.), Reyon, Zellwolle und and. Chemiefasern, 1958, 8, № 2, 115—120 (нем.)

Обзор лабор. способов испытания тканей, отделанных с применением синтетич. смол. Рассмотрены способы определения: кол-ва смол на волокне, равномерности распределения их в изделии и поперечном срезе нити, полноты конденсации продукта, устойчивости отделанных тканей к сминанию и истиранию, хрупкости, механич. прочности и набухаемости обработанных волокон, устойчивости эффекта к стирке и т. п. Библ. 20 назв. О. Голосенко

66317. К вопросу исследования мочевино- и меламиноформальдегидных соединений, в частности этерифицированных предконденсатов. Биттерли (Beitrag zur Untersuchung von Carbamid- und Melamin-Formaldehyd-Verbindungen, unter spezieller Berücksichtigung, von verätherten Vorkondensaten. Bitterli W.), Textil. Rundschau, 1955, 10, № 12, 653—658 (нем.)

Показан способ исследования этерифицированных мочевино- и меламиноформальдегидных соединений. Он основан на отщеплении алкоксигрупп посредством гидролиза и определении их в виде спиртов или сложных эфиров. При определении алкоксигрупп по Цейзелю препятствующий CH_2O окисляют Ag_2O в муравьиную к-ту или связывают 5,5-диметилциклогександионом-1,3. Дан способ расчета по результатам колич. определения CH_2O молекулярного соотношения между CH_2O и амидокомпонентной в предконденсатах из неалкилированных мочевины или меламина. И. Козлов

66318. Упрощенный азотометр для определения мочевины. Грандис (Un semplice azotometro per la determinazione dell'urea. Grandis N.), Materie plast., 1957, 23, № 1, 54—56 (итал.)

Описан азотометр для определения содержания мочевины (I) в водн. р-рах, применяемых для пластификации регенерированной целлюлозы. Метод основан на измерении объема N_2, выделяющегося при р-ции I со свежеприготовленным р-ром NaBrO. Поскольку разложение I неколичественное (~8,5% I не разлагается), необходимо применять поправочный коэф. 1,093. Л. Песин

66319 С. Прорезиненные ткани. Определение проницаемости с помощью аппарата Шоппера (Tkaniny gumowane. Oznaczanie przepuszczalności za pomocą aparatu Schoppera). Польск. стандарт С-04261, 1957

66320 П. Усовершенствованный способ отбелки растительных волокон. Ричмонд, Вудфорд (Improvements in or relating to the bleaching of vegetable fibres. Richmond Kenneth William, Woodford Glyndwr Charles) [Laporte Chemicals Ltd]. Англ. пат. 745267, 22.02.56

Способ отбелки отличается тем, что растительные волокна без предварительной отварки обрабатывают щел. перекисными р-рами при т-ре > 100° под давлением. Обработка может быть проведена таким образом, что сначала материал пропитывают водн. р-ром, содержащим щелочь и стабилизатор (для H_2O_2), и когда т-ра этого р-ра достигнет > 100°, к нему добавляют р-р H_2O_2 или Na_2O_2. Другой порядок обработки — материал пропитывают подкисленным р-ром H_2O_2 и по достижении т-ры > 100° добавляют щелочь и стабилизатор. Пример. Готовят р-р, содержащий (в *г/л*): $MgSO_4$ 0.1, силиката Na (уд. в. 1,39 с соотношением $Na_2O : SiO_2 = 1 : 3,3$) 7, NaOH 0,5 и смачивающего продукта 1. Бобины с суровой хлопчатобумажной пряжей (в сухом состоянии) помещают в аппарат для отбелки и включают циркуляционную систему. Когда т-ра р-ра достигнет 120°, вводят 1 об.% H_2O_2. После 30 мин. обработки и промывки получают хорошо отбеленную пряжу с удовлетворительной адсорбционной способностью и незначительными хим. повреждениями. В использованном белящем р-ре сохраняется 50% начальной конц-ии H_2O_2. С. Светов

66321 П. Крашение волокна из поливинилацеталя. Хамамура, Ясуцугу, Аято Ко, Хаяма Идзуми [Кансай хампу кагаку босуй кабусики кайся]. Японск. пат. 4789, 12.07.55

Волокна из поливинилацеталя обрабатывают в смешанном водн. р-ре соляной к-ты, нейтр. хлористых солей и $FeCl_3$, что повышает их способность к поглощению красителей (для хлопка), без снижения механич. прочности волокна. Пример. Волокна или ткань из поливинилацеталя обрабатывают 20 мин. в р-ре, состоящем из 1 ч. соляной к-ты (уд. в. 1,16), 0,2 ч. NH_4Cl, 0,05 ч. $FeCl_3$ и 9 ч. воды, нагретом до 80—90°, промывают водой и, не высушивая, окрашивают прямыми, сернистыми, кубовыми или нафтоловыми красителями. А. Фрадкин

66322 П. Способ получения нерастворимых азокрасителей на волокне. Еллинек, Хюккель (Verfahren zur Erzeugung von unlöslichen Azofarbstoffen auf der Faser. Jellinek Karl, Hückel Max) [Farbwerke Hoechst A.-G.]. Пат. ФРГ 1007732, 10.10.57

Отличие способа состоит в применении для проявления нафтолированных изделий таких ванн, которые содержат наряду с диазониевыми соединениями также хромовые соли слабых органич. к-т и щел. соли фосфорных к-т, причем pH р-ров перед проявлением поддерживают на уровне 5—7. Для приготовления ванн могут быть использованы готовые смеси сухих диазониевых препаратов с водорастворимыми хромовыми солями и обычными наполнителями (применяемыми для регулирования конц-ии коммерческих красителей с целью подгонки их под типовой образец). В этом случае в ванну добавляют только щел. соли фосфорных к-т в кол-ве, необходимом для доведения pH до 5—7. Можно также применять готовые сухие препараты, содержащие все необходимые для проявления окрасок ингредиенты, обеспечивающие при растворении в воде получение pH 5—7. Указанным способом приготовленные р-ры, даже в случае использования диазониевых соединений, не содержащих ациламиновых и ариламиновых групп, сохраняют прозрачность и не выделяют осадков под влиянием слабощел. р-ции, создающейся в ванне в связи с занесением в нее NaOH, присутствующего в нафтолированном материале. Это имеет большое практич. значение для успешного проведения процесса крашения волокон (как в свободном состоянии, так и на паковках) в циркуляционных красильных аппаратах. Из щел. солей фосфорных к-т пригодны орто-, мета-, гексамета-, пиро- и полифосфаты; некоторые из них обладают благоприятным свойством образовывать комплексные соединения с ионами Ca, Mg, Al, Zn и Cu и тем самым удерживать соли этих металлов в р-ре. Пример. Хлопчатобумажную пряжу (в форме крестовых шпуль) обрабатывают в красильном аппарате при модуле 1 : 15 и т-ре 30° в течение 40 мин. в р-ре, содержащем 1,8 *г/л* 1-(3′-оксидифениленоксид-2′-карбониламино)-2,5-диметоксибензола, 16 *мл/л* NaOH (уд. в. 1,38) и 3 *г/л* продукта конденсации высокомолекулярной жирной к-ты с продуктами разрушения белковых в-в. Нафтолированный материал обезвоживают до 100%-ной влажности и при том же модуле проявляют 20 мин. в р-ре диазосоединения из 0,78 *г/л* 1-амино-2-метил-4-нитробензола и 4 *г/л* ацетата Cr, нейтрализованном Na_2HPO_4. После промывки и дальнейших обычных обработок получают пряжу, равномерно окрашенную в темный коричневый цвет.

К. Маркузе

66323 П. Способ крашения или печати волокнистых материалов фталоцианиновыми красителями. Нейфанг, Рабе, Бинерт, Бауман (Verfahren zur Färben bzw. Bedrucken von Fasermaterialien mit Phthalocyaninfarbstoffen. Neufang Karl, Rabe Paul, Bienert Berthold, Baumann Fritz) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1010946, 12.12.57

Способ крашения или печати текстильных изделий фталоцианиновыми красителями, содержащими остаток *о*-оксикарбоновой к-ты, основан на проведении процесса в нейтр. или слабокислой среде в присутствии Cr'''-солей [$Cr(CH_3COO)_3$, CrF_3], взятых по отношению к красителю в соотношении 1 : 2. Полученные окраски (печать) отличаются повышенной интенсивностью, исключительной светопрочностью и хорошей прочностью к мокрым обработкам и трению. Пример 1. 1 *г* голубого фталоцианинового красителя, содержащего остаток *о*-оксикарбоновой к-ты, присоединенный к макроциклич. системе через посредство сульфамидной группы (получение см. франц. пат. 1136429, пример 2а), растворяют в воде и окрашивают им 50 *г* хлопка в присутствии 0,5 *г* $Cr(CH_3COO)_3$ и 10 *г* $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ при модуле 1 : 20. Ванну нагревают до 95° (за 30 мин.) и обрабатывают при этой т-ре 40 мин. Пример 2. 160 *г* того же красителя замешивают с 100 *г* тиодигликоля, 10 *г* NH_4OH, 3,5 *г* триизопропанола, 50 *г* формамида, 50 *г* мочевины, 1,5 *г* продукта конденсации нафталинсульфокислоты с CH_2O и 100 *г* $Cr(CH_3COO)_3$ и нагревают до растворения. Затем добавляют 400 *г* трагантной загустки (65 : 1000) и воды до общего веса 1 *кг*. Ткань набивают этой пастой, сушат, запаривают и промывают при 40°.

О. Голосенко

66324 П. Способ повышения водопоглощающей способности текстильных изделий из синтетических линейных полиамидов. Эм, Шнегг (Verfahren zur Erhöhung der Saugfähigkeit von Textilien aus synthetischen linearen Polyamiden. Ehm Wilhelm, Schnegg Robert [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1007725, 17.10.57

Доп. к пат. ФРГ 938724 (РЖХим, 1957, 42526). Предложенный способ обработки изделий водно-спирт. эмульсиями из смешанных полиамидов, эмульгированных растворимыми полиэфирами (с последующим нагреванием), отличается от способа, описанного в основном пат. ФРГ 938724 применением N-метоксиметилированных полиамидов. Пример. Нагревают в течение 16 час. при 150° 4 моля гликоля и 1 моль янтарной к-ты в присутствии 10 вес.% содержащего сульфогруппы ионообменного в-ва в качестве катализатора. Отфильтрованная реакционная смесь содержит на каждый моль первоначально взятой к-ты 0,0612 моля свободной к-ты и является водорастворимой. 60 *г* метоксиметилированного полиамида из капролактама (замещенного на 10%), содержащего еще 45 *г* воды, смешивают с 120 *г* вышеуказанной реакционной смеси и 1200 *мл* метанола. Через ~ 14 дней вводят животный уголь и фильтруют. Каждые 50 ч. фильтрата разбавляют 38 ч. воды, прибавлением животного угля и фильтрованием освобождают от осадка и выливают в 10—20-кратный объем водопроводной воды (21° жесткости). Образовавшуюся молочного вида эмульсию через 20—30 мин. фильтруют через сукно. В эмульсию вносят полиамидные волокна из ε-капролактама и обрабатывают при взбалтывании. Эмульсия быстро выбирается волокнами, не склеивая их. Волокна отжимают и прогревают 1 час при 105°. В результате такой обработки волокна приобретают способность впитывать влагу подобно обычной фильтровальной бумаге. И. Козлов

66325 П. Усовершенствования в области синтетических продуктов, применяемых для пластических покрытий текстильных материалов (Perfectionnements apportés aux produits synthétiques dits «textiles enduits plastiques») [Soc. des Produits Sobral]. Франц. пат. 1129764, 25.01.57

На текстильный материал наносят слой синтетич. пластич. продукта, после чего материал подвергают прессованию, каландрированию и иным операциям с целью получения углублений различной формы

и рисунка. На эту поверхность наносят клей и сушат на спец. машинах таким образом, чтобы клей, находящийся в углублениях, не высыхал. При последующем флокировании ткани закрепление ворса происходит только в местах углублений, что создает оригинальный декоративный эффект. Полученные ткани применимы для обивки мебели, автомобилей, самолетов, железнодорожных вагонов и т. п. О. Славина

66326 П. Способ получения местных гофрированных эффектов на ткани. Фонеш (Process for the production of permanent locally goffered effects and products therefrom. Vonaesch Fritz) [Heberlein Patent Corp.]. Пат. США 2777186, 15.01.57

Способ получения на хлопчатобумажной ткани (Т) местных тисненых узоров состоит в следующем: 1) на Т способом печатания наносят в определенных, соответствующих рисунку местах, продукт начальной конденсации формальдегидной смолы (напр., метилолмеламин); 2) тиснят всю поверхность Т; 3) полностью конденсируют нанесенную на Т смолу; 4) промывают Т для частичного удаления гофрировки с ненапечатанных мест; 5) обрабатывают Т р-ром мягко действующих в-в, удаляющим остатки тиснения с ненабитых мест; 6) промывают и отделывают Т. Для удаления эффекта тиснения с ненапечатанных участков Т пригодны водн. р-ры NaOH (уд. в. 1,08—1,18), KOH (уд. в. 1,08—1,20), $ZnCl_2$ и $Ca(SCN)_2$, применяемые при комнатной т-ре. В состав печатной краски могут быть введены красители. Пример. Хлопчатобумажный перкаль (окрашенный в светло-зеленый цвет) печатают следующим составом (в ч.): гексаметилолмеламина 200, воды 195, загустки из муки каррубовых бобов (25 : 1000) 540, NH_4OH (конц. р-р) 5, р-ра NH_4Cl (1 : 1 с водой) 10, ламповой сажи 50. Напечатанную Т сушат при 40°, гофрируют на тиснильном каландре при 200°, конденсируют смолу термич. обработкой при 140° (4 мин.), промывают и высушивают без натяжения. После этого Т пропитывают на плюсовке р-ром KOH (уд. в. 1,16) при комнатной т-ре, выдерживают в пропитанном виде ~ 15 мин., промывают горячей и холодной водой, сушат и отделывают на раме обычным способом. В результате получают Т с гофрированным серого цвета печатным рисунком по гладкому светло-зеленому фону. С. Светов

66327 П. Способ получения термоизоляционных тканей. Конверс (Process for preparing a heat insulated fabric. Converse Sherman) [Graniteville Co.]. Пат. США 2769722, 6.11.56

Для получения термоизоляционных тканей, пригодных для изготовления защитной одежды, наносят на ткань слой органозоля, содержащего 5—20% Al-порошка, после чего ткань прогревают при 120° в течение 1¼ мин. для удаления летучих в-в и закрепления термоизолирующего слоя на ткани. Для предохранения покрытия от возможного механич. повреждения в процессе эксплуатации ткани наносят второй слой органозоля, содержащий вместо металлич. порошка 10—20% пигмента. Далее ткань прогревают в две стадии — при ~ 143° — 35 сек. и при ~ 205° — 35 сек.— для испарения органич. р-рителей из наружного слоя и прочного соединения смол и пластификаторов, содержащихся в обоих слоях. На внешнюю сторону ткани может быть нанесен тисненый рисунок. Состав органозоля (в вес. ч.): сополимера винилацетата и винилхлорида 100, диоктилфталата (пластификатор) 60, основного фосфорнокислого свинца (стабилизатор) 2, углекислого кальция (наполнитель) 15, ксилола 15, «апко»-разбавителя (нефтепродукт) 30. Ингредиенты обрабатывают в агатовой мельнице в течение 12 час., затем добавляют 10% сухого Al-порошка и тщательно размешивают. Приведена схема аппарата для нанесения покрытия (из под ракли), сушки и термич. обработки ткани. С. Светов

См. также: Химич. и физич. св-ва волокон 63931, 66203, 66204, 66208—66211. Применение красителей в крашении 65328, 65329. Стирка текстильных изделий 65715, 65729. Автоматич. регулирование pH 64767. Методы хим. и физ. испытаний волокон 66239, 66355. Анализ текстильных хим. материалов 64167—64169, 64190, 64226, 65668, 65714

КОЖА. МЕХ. ЖЕЛАТИНА. ДУБИТЕЛИ. ТЕХНИЧЕСКИЕ БЕЛКИ

Редактор *О. В. Матвеева*

66328. Исследование микроструктуры коллагеновых волокон при помощи электронного микроскопа. Губа, Вахтер (Kollagénrostok mikrostruktúrájának vizsgalata elektronmikroszkoppal. Guba Ferenc, Vachter Janos), Bőr-és cipőtechn., 1957, 7, № 4, 80—82 (венг.; рез. русск., нем.)

Электронномикроскопические исследования показали, что различные способы дубления производят характерные изменения в коллагеновых волокнах. Волокна хромового дубления очень похожи на волокна недубленной кожи, чем, по-видимому, объясняется их большая прочность на разрыв. Волокна кожи растительного дубления имеют неодинаковую толщину, в срезах можно обнаружить в большом кол-ве агломераты неволокнистого в-ва величиной от 200 Å до 3 μ, разрушающиеся при обработке препарата ультразвуком (по-видимому, частицы связанного с волокнами таннида). Приведены снимки волокон различного дубления при увеличениях от 5000 до 15 000 Г. Юдкович

66329. Взаимодействие коллагена с металлами. Бораский (Collagen reactivity with metals. Borasky Rubin), J. Amer. Leather Chemists Assoc., 1957, 52, № 11, 596—610 (англ.)

Методом электронной микроскопии и измерением т-ры сваривания коллагеновых волокон исследовали взаимодействие коллагена (К) с металлами: Cr, Sr, Ag, Ba, W, Os, Hg, Pb, U и Pu; металлы применяли в виде р-ров 13 различных соединений. Все указанные металлы в виде простых ионов не связываются с К; в виде анионных комплексов они реагируют с К, повышают его т -ру сваривания и под электронным микроскопом дают картину бо́льшей электронной плотности. Соединения металлов, не дающие ионов, но реагирующие с группой —C=C, с непептидными группами NH и с NH_2- и OH-группами, находящимися на концах мол. цепей К, вступают в р-цию с К и повышают его т-ру сваривания и электронную плотность. Полученные результаты объясняют механизм минер. дубления кожи. З. Лебедева

66330. Возможность применения в кожевенной промышленности сернистого натрия из промывных вод после очистки нефтяных газов. Тарьян, Кунст (Mogućnost primjene u kožarstvu natrijevog sulfida iz otpadne lužine nakon rafinacije tekućeg plina. Tarjan Duro, Kunst Melita), Koža i obuća, 1957, 6, № 10, 349—352 (сербо-хорв.; рез. англ., франц., нем.)

На з-де по переработке нефти в г. Сисак были проведены опыты по использованию промывных вод после очистки газа для обезволашивания шкур. Состав промывных вод (в *г* на 100 *мл*): Na_2S 6,8—12,8; щелочность (в пересчете на NaOH) 1,36—6,93; сумма $Na_2SO_3 + Na_2S_2O_3$ 0,14—3,65: pH ~ 11,0; отношение NaSH : NaOH = 1 : 0,72 (в молях). Из промывных вод

по обычной методике с добавлением извести, NaCl или $CaCl_2$ и воды приготавливали намазную смесь и обезволашивающие р-ры, которые затем испытывали на кусочках шкур. Результаты были положительными: волос сходил, голье выглядело нормально. В производственных условиях метод еще не проверен.

З. Лебедева

66331. **Дубление «лорикал» и возможности его применения в Венгрии. Фекете** (A «Lorikal» — cserzés és alkolmazásának hazai lehetöségei. Fekete Kalmán), Bőr-és cipőtechn., 1957, 7, № 4, 92—94 (венг.; рез. русск., нем.)

Без додубливания Al- или Cr-солями дубление «лорикал» не дает кожу удовлетворительного качества. Сравнивалось дубление препаратом «лорикал ТА», сульфированными жирными спиртами и препаратом «мавепон» (кожи предварительно дубили 1,5% CH_2O, потом дубили в течение 2,5 час. 6% исследуемого препарата, подкисляли 1% уксусной к-ты в течение 30 мин. и додубливали в течение 2 час. 2% солей Al, последующая обработка велась по обычной методике). При этом лучшие результаты дало дубление «мавепоном», аналогичную, но более жесткую кожу давало дубление «лорикал». Кол-во связанной серы в кожах было порядка 0,5% независимо от характера применяемого для дубления сульфированного в-ва.

Г. Юдкович

66332. **Изучение дубления диальдегидным производным крахмала. Филакьоне, Гаррис, Фейн, Корн, Нагски, Уэлс** (Tanning studies with dialdehyde starch. Filachione E. M., Harris E. H., Fein M. L., Korn A. H., Naghski J., Wells P. A.), J. Amer. Leather Chemists Assoc., 1958, 53, № 2, 77—85. Discuss., 85—89 (англ.)

Диальдегидное производное крахмала — продукт окисления крахмала перйодатом натрия, обладает определенными дубящими свойствами. Исследовано влияние степени окисления, методов сообщения продукту растворимости, продолжительности обработки и pH среды на скорость и степень дубления. В применявшихся препаратах содержание диальдегида изменялось от 10 до 98%. Эти препараты растворяли в воде при высокой т-ре (автоклав) или при добавлении щелочей. Дана методика дубления. Голье опойка дубили в течение 6—24 час.; т-ра сваривания кожи была 80—86°, если дубление производилось при pH 8—10.

П. Френкель

66333. **Влияние лощения на эксплуатационные свойства кожи для верха обуви. Шуберт** (Der Einfluß der Stoßzurichtung auf den Gebrauchswert von Schuhoberleder. Schubert R.), Leder, 1957, 8, № 10, 241—244, Doskuss., 250—252 (нем.)

Современный метод отделки кож для верха обуви включает предварительное лощение, грунтовку, нанесение покрытия, содержащего пластифицирующие связующие средства, и окончательное лощение. Применяется и другой метод, при котором кожу грунтуют, затем подвергают лощению, а после нанесения покрывной краски снова лощат. Подробно описаны свойства кожи для верха обуви, подвергнутой аппретированию с лощением. Рекомендуется использовать только высококачественное сырье и применять минер. дубление для обеспечения большей прочности кожи. Отмечены высокие гигиенич. свойства такой кожи при носке. Недостатком этого вида кожи является чувствительность к влаге и маркость кож светлой окраски и анилинового крашения.

Н. Флейснер

66334. **Улучшение показателей истираемости и водопоглощения подошвенных кож импрегнированием их искусственными смолами. Лендваи** (Talpbőrök kopásellenállásának és vízfelvetelének javítása műanyagimpregnással. Lendvai Jenő), Bőr-és cipőtechn., 1957, 7, № 4, 83—85 (венг.; рез. русск., англ.)

Обзор.

Г. Ю.

66335. **Отделка обуви из кожи с покрытиями из искусственных смол. Бруггер, Сечи** (Cipőkikészítés műanyagfedésű bőröknél. Brugger Frigyes, Szecsi Marianne), Bőr-és cipőtechn., 1957, 7, № 4, 95—96 (венг.; рез. русск., нем.)

Для кож (К) с казеиновым покрытием лучшей является шеллачная аппретура. Для К, покрытых по методу «пластик», лучшей аппретурой будет восковая, но для открытой дешевой обуви применима смешанная шеллачно-нитроцеллюлозная аппретура (1 ч. шеллачной аппретуры и 2 ч. нитролака). При этом проницаемость К для паров воды почти не изменяется, в то время как нитроцеллюлозная аппретура сильно уменьшает этот показатель.

Г. Юдкович

66336. **Лабораторный метод исследования влияния различных условий проведения процессов производства на качество кожи. I. Отбор проб для лабораторных исследований. Ходус, Стаббингс** (A laboratory method for measuring effects of process variables on leather quality. I. Selection of samples for laboratory experiments. Hodus Herbert J., Stubbings Robert), J. Amer. Leather Chemists Assoc., 1957, 52, № 8, 414—428 (англ.)

Дана сравнительная оценка следующим методам отбора средней пробы кожевенного сырья для лабор. исследований: произвольный отбор кусочков от отдельных половинок или шкур, отбор кусочков одинаковой площади от отдельных шкур, отбор кусочков из одинакового топографич. участка от многих шкур, отбор парных образцов из участков, смежных друг с другом, отбор парных участков от правой и левой половинки одной и той же шкуры и другие. Наиболее правильным является метод отбора парных образцов и участков шкуры, расположенных симметрично по отношению к хребтовой линии. Этот отбор следует проводить либо со многих участков одной и той же шкуры, либо с одного участка многих шкур. В контрольной и опытной партии должно быть одинаковое кол-во образцов с правой и левой половинок шкуры.

Н. Флейснер

66337. **Определение эластичности кожи. Тот, Поша** (Bestimmung der Elastizität von Leder. Toth G., Posa V.), Leder, 1957, 8, № 7, 173—182 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Изучена зависимость эластичности кожи при сгибании от различных факторов. Степенью сгибания называется отклонение находящихся под нагрузкой участков полосок кожи от исходного положения (стрела прогиба). Существует линейная зависимость между шириной полоски кожи и нагрузкой, необходимой для определенного сгибания. Изгибающая нагрузка возрастает при увеличении толщины кожи. Мездряной и лицевой слои кожи обладают различной эластичностью при сгибании. Если угол сгиба составляет 90°, то для изгиба с мездряной стороны требуется вдвое меньшая нагрузка, чем для изгиба с лицевой стороны. Степень сгибания кожи также зависит от кол-ва предварительных изгибов, т. е. от степени усталости кожи. Сгибающая нагрузка обратно пропорциональна кубу длины испытуемой полоски кожи при незначительных прогибах. При больших прогибах она обратно пропорциональна квадрату длины. Все установленные зависимости справедливы только для абсолютно-эластичных материалов. Измеряя натрузку, необходимую для сгибания образцов различной длины, по определенной ф-ле устанавливают предел эластичности. Предел эластичности высококачественных подошвенных кож приближается к пределу эластичности пружинной стали.

Н. Флейснер

66338. Применение полиамидов для количественного определения таннидов и их заменителей. Френкель П. Я., Михайлов А. Н., Хуасюэ шицзе, Huaxue shi jie, 1958, 13, № 2, 95—96 (кит.)

Перевод. См. РЖХим, 1957, 56542.

66339. О растительных дубителях Румынии. Алекса, Штруб, Ярошинская-Драбик, Мага (Contribution à la connaissance des matières tannantes végétales indigènes. Alexa George, Strub Constantin, Iarosinschi—Drabic Irina, Maga Cornelia), Rev. techn. inds cuir, 1957, 49, № 8, 167—172 (франц.)

В корнях кермека содержится от 20 до 25% таннидов (Т), которые состоят из смеси пирокатехиновых и пирогалловых Т, и обладают слабовяжущими свойствами. Оптимальная т-ра экстрагирования корня кермека 80—90°. При этой т-ре экстрагируется 13,66% Т, при этом доброкачественность экстракта составляет 44,80. Кермековый экстракт можно успешно применять при дублении шкур барана, а также других видов сырья с рыхлой структурой, так как он плохо проникает в плотную ткань. Описаны две разновидности сумаха: *Rhus Cotinus (Cotinus Coggigria)* (I) и *Rhus Thyphina* (II), встречающиеся в РНР. Содержание Т в I и II в период пожелтения листьев увеличивается на 37,6%, а доброкачественность повышается с 37,8 до 51,7. Поэтому собирать листья рекомендуется перед самым их опаданием — к концу октября. Оптимальная т-ра экстрагирования для I и II 90—100°. Лучшим способом сушки листьев I является пропускание теплого воздуха с т-рой в 50°. Содержание Т в этом случае увеличивается на 31,5% по сравнению с листьями, высушенными на открытом воздухе, и одновременно повышается доброкачественность дубителя. Для сушки II оптимальной т-рой является 70°, при дальнейшем повышении т-ры содержание Т уменьшается. Т I экстрагируется легче, чем Т II, поэтому в первом случае не рекомендуется превышать длительность экстрагирования, предложенную по официальному методу, тогда как для II экстрагирование может быть более продолжительным. Экстракт I обладает лучшим дубящим действием, поскольку содержащийся в нем Т имеет более вяжущие свойства. Результаты анализов продубленной кожи не показывают различия в поведении обоих видов дубителя при дублении. Однако кожа, продубленная экстрактом I, имеет розовую окраску и является более полной и нежной на ощупь, чем кожа, продубленная экстрактом II, который дает кожу зеленоватого оттенка. Начало см. РЖХим, 1958, 59697. Н. Флейснер

66340. Источники таннидов в Австралии. Андерсон (Domestic tannin sources of Australia. Anderson H.), Australas. Leather Trades Rev., 1957, 53, № 9, 5—7, 29 (англ.)

Рассмотрены ресурсы таннидов в Австралии; приведены колич. характеристики и описание свойств таннидов из коры разных деревьев. Обсуждаются возможности замены импортного экстракта мимозы. Рассмотрен вопрос о получении таннидов как побочных продуктов других отраслей пром-сти. Отмечена перспективность таннидов коры *P. radiata*, приведены аналитич. характеристики и описание свойств этого дубителя. П. Френкель

66341. Диффузия таннидов при экстрагировании дубильного сырья. Ягуэ-Хиль, Торнер-Очоа (Difusión de los materiales tánicos. Yagüe Gil Angel, Torner Ochoa Jorge), Ion, 1958, 18, № 199, 61—74 (исп.)

Обзор. Библ. 18 назв. О. М.

66342. Исследование суспензий волокнистых материалов с помощью электронного микроскопа. Раднoти, Губа, Вахтер (Rostszuszpenziók elektronmikroszkópos vizsgálata. Radníti László, Guba Ferenc, Vachter János), Bőr-és cipőtechn., 1958, 8, № 2, 57—60 (венг.; рез. нем., русск.)

В произ-ве искусств. кожи из волокнистых материалов процесс размола волокнистого сырья влияет на качество готового продукта. Процесс размола волокнистого сырья изучен с помощью электронного микроскопа. О. М.

66343 К. Второе научно-техническое совещание легкой промышленности. Производство кожи, меха, резины, пластмасс и стекла. Сборник докладов (A II-a Consfătuire tehnicoştiinţifică a industriei uşoare. Culegere de referate. Pielecauciuc — sticla. [Bucureşti], Minist. ind. bunurilor consum, Asoc. ştiint. a inginerilor şi tehnicienilor, 1957, 220 p., il.) (рум.)

66344 П. Усовершенствование процессов обезволашивания и машина, применяемая для этой цели. (Perfectionnements aux procédés de délainage, et machine comportant application desdits perfectionnements) [André Salas]. Франц. пат. 1129704, 24.01.57

Для улучшения процесса съемки шерсти со шкур овчины предлагается машина спец. конструкции, предназначенная для разбивки шкур и промывки шерсти перед обезволашиванием. Это облегчает дальнейшие операции и обеспечивает лучшее качество как шкуры, так и шерсти. Шкуры после отмоки подвергают повторяющемуся сжатию между валиками при умеренном давлении с одновременной промывкой струями теплой воды, направленной против шерсти. Приведено описание машины и ее схема. З. Лебедева

66345 П. Способ получения окрашенной кожи. Мейстер (Verfahren zur Herstellung gefärbter Leder. Meister Martin) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1002286, 25.07.57

Для крашения кожи предложены азокрасители, получаемые из диазотированных моноаминов или тетразотированных диаминов при сочетании их с солями оксибензопирилия, содержащих реакционноспособные метильные группы в гетероциклич. звене. В качестве диазокомпонентов красителя можно применять амины или диамины ряда бензола, дифенила, нафталина или гетероциклич. соединений. Сочетание проводят в кислой или нейтр. среде, так как в щел. среде получаются менее яркие тона. Эти красители обладают и дубящим действием. Спирт., водно-спирт. или водн. р-р красителя наносят на кожу щеткой или распылителем. Краситель прочно фиксируется на поверхности кожи, не прокрашивая ее в глубину. Пример. Р-р соли диазония из 13 *г* анилинхлоргидрата вливают при помешивании в р-р 21 *г* хлористого 7-окси-2,4-диметилбензопирилия в 100 *мл* воды. Масса окрашивается в темно-красный цвет и выпадает кристаллич. осадок; продолжают нагревание 30 мин. при 50°. Получают 32 *г* красителя, растворимого в воде, который после охлаждения отделяют от маточного р-ра отсасыванием. Краситель употребляют в виде 1%-ного спирт. или спирто-водн. р-ра для окрашивания поверхности кожи в ярко-красный цвет. З. Лебедева

66346 П. Катионактивные эмульгаторы для получения жировых эмульсий, применяемых для обработки шкур и кож. Тейлиг, Груневальд, Пензе, Аш (Kationaktive Emulgatoren für Fettlickeremulsionen zur Behandlung von Häuten, Fellen und Leder. Theilig Gerhard, Grunewald Hanns-Joachim, Pense Walter, Asch Werner) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 1007014, 10.10.57

В кожевенном и меховом произ-ве в качестве катион-

активного эмульгатора применяют тиоуроновые соли высокомолекулярных хлоруглеводородов. При приготовлении эмульсий рекомендуется вводить воду в смесь жира с эмульгатором. С помощью нового эмульгатора получают устойчивые жировые эмульсии для жирования хромовых кож, кожевенных волокон, мехов, а также для смазки кож растительного дубления. Пример. 100 *кг* хромового опойка для велюра жируют 2 *кг* эмульсии из 90 ч. хлорированного углеводорода с 10 ч. хлористого ω,ω,ω-трихлоралкилтиуронии; pH эмульсии 4,5. Жирование проводят при 60° в течение 1 часа. Сушку, шлифование и крашение проводят обычным способом. Получается хороший ворс и глубокая однородная окраска. И. Этингоф

66347 П. **Производство кожи. Керк** (Manufacture of leather. Kirk Joseph S.) [General Dyestuff Corp.]. Пат. США 2768056, 23.10.56

Обработка хромовой кожи сополимером (I) ангидрида малеиновой к-ты и метил-, пропил- или бутилвинилового эфира сообщает коже плотность, хорошую структуру и полноту на ощупь с сохранением способности хорошо окрашиваться. I не осаждается из водн. р-ров в присутствии соли (даже при конц-ии до 10%) и серной к-ты (до 2%) и может быть применен в обычных производственных р-рах после мягчения, во время пикелевания или хромирования, при pH 2,5—4,0 (оптимально 3,0—3,5) в кол-ве 0,5—6,0% от веса голья. Конц-ия I может изменяться в широких пределах, так как I поглощается гольем полностью. Во время импрегнирования поддерживается т-ра ~ 20° или немного выше. Чем меньше С-атомов в алифатич. цепи I, тем легче он растворим в воде и тем лучше связывает красители. Способ может быть применен и к кожам алюминиевого или растительного дубления. З. Лебедева

См. также: К изучению катехиновых дубителей 64653. К вопросу о механич. склеивании и прилипании 63910. Изготовление обуви и применение заменителей 66013, 66015, 66016

ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

Редакторы *Х. С. Багдасарьян, Ю. С. Липатов*

66348. **Связь между конфигурацией молекул и гидродинамическими свойствами растворов ацетата целлюлозы. I. Вискозиметрическое исследование. Гусман, Фатоу** (Configuracion hidrodinamica del acetato le celulosa. I. Estudio viscosimetrico. Guzmán G.-M., Fatou J. M. a G.), An Real soc. esp. fís. y quím., 1957, B53, № 11, 669—682. Discus., 683—684 (исп., рез. англ.)

Проведено изучение конфигураций молекул ацетата целлюлозы по гидродинамич. свойствам его р-ров. Фракционированием в системе ацетон — вода было получено 11 фракций, в которых были определены осмотич. методом мол. веса, характеристич. вязкость и содержание ацетильных групп. Полученные результаты сопоставлены с имеющимися литературными данными. Для 7 фракций эти результаты согласовались с результатами, полученными по методам диффузии и осаждения. Сделан вывод, что низкомолекулярные ацетаты целлюлозы показывают весьма малую протяженность молекулы (М) и М являются почти жесткими; с повышением мол. веса гибкость М повышается до той степени, когда проявляется тенденция к сворачиванию. Из резюме автора

66349. **Рассеяние света растворами высокополимеров. I. II.Ояма, Кавахара, Инагаки, Аоки, Мацунами, Такэо** (Oyama Tomoo, Kawahara Kazuo, Inagaki Hiroshi, Aoki Yoshie, Matsunami Koichi, Takeo Yoshinaga) Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 5, 676—685 (японск.)

66350. **Определение молекулярного веса полиакрилата натрия методом измерения осмотического давления. Такахаси, Хаяси, Кагава** (Takahashi Akira, Hayashi Nobuhiko, Kagawa, Ikumi), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 8, 1059—1061 (японск.)

66351. **Скорость диффузии пластификаторов в соединениях из поливинилхлорида. I. Измерение коэффициента диффузии. Киккава** (Kikkawa Michio), Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1957, 14, № 152, 636—643 (японск.; рез. англ.)

При т-рах 20—140° определены коэф. диффузии трикрезилфосфата, ди-2-этилгексилфталата, ди-2-этилгексиладипата и бутилбензилфталата в пластифицированном ими поливинилхлориде при конц-иях 20—60%. Из резюме автора

66352. **Исследование производных целлюлозы с помощью дифрактометра Х-лучей. Сигал, Конрад** (Characterization of cellulose derivatives by means of the X-ray diffractometer. Segal Leon, Conrad C. M.), Amer. Dyestuff Reporter, 1957, 46, № 17, 637—642 (англ.)

Описана схема видоизмененного Фридманом дифрактометра (Д) рентгеновых лучей, характеризующегося наличием приемника измерения локальной интенсивности для непосредственного отсчета интенсивности отраженных лучей и величин углов отражения и включающего в себя устройство для вращения испытуемого образца, а также счетчик Гейгера, обнаруживающий Х-лучи высокой интенсивности. Даны примеры применения Д для качеств. и колич. оценки влияния на структуру целлюлозы (Ц) различных физ. и хим. факторов. Д упрощает идентификацию комплексов Ц с различными реагентами (напр., диаминами); позволяет установить изменение степени кристалличности Ц в результате измельчения в вибрационной шаровой мельнице; дает возможность проследить переход Ц из одной модификации в другую; позволяет изучить воздействие р-рителей на Ц и определить ориентацию кристаллитов. Б. Коростылев

66353. **Определение распределения бокового порядка Миками** (Mikami Takahito), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 8, 1071—1072 (японск.)

66354. **Ядерный магнитный резонанс полимеров. I. Аппаратура для измерений ядерного магнитного резонанса и переходы второго рода в полимерах. II. Переходы второго рода и внутрицепное вращение в полимерах. Нохара** (Nohara Shigezo), Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1957, 13, № 140, 531—539; 14, № 147, 318—326 (японск.; рез. англ.)

I. Описан аппарат для измерений ядерного магнитного резонанса с магнитным полем в 4759 *гс.* Исследован ядерный магнитный резонанс несимметричных полимеров: буна N, полистирола и симметричных полимеров: полиэтилена, тефлона. В несимметричных полимерах области переходов 2-го рода, установленные с помощью ядерного магнитного резонанса, совпадают

с переходами, установленными при исследовании вязко-эластич. свойств, в симметричных же полимерах результаты, полученные этими двумя методами, не согласуются между собой.

II. Исследованы динамико-механич. свойства и ядерный магнитный резонанс линейных полимеров; НК, полихлорвинила, тефлона, найлона-6, терилена и Kel = F при т-рах от —70 до +200°. Сделан вывод, что в терилене ниже 110° вращение $n = C_6H_5$-групп затруднено, вращение же метиленовых групп происходит и при значительно более низких т-рах.

Из резюме авторов

66355. **Исследование кристалличности в аморфной области целлюлозы методом ИК-спектроскопии и дейтерирования.** Йосино (Yoshino Isamu), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 10, 1341—1342 (японск.)

66356. **Область вторичного рассеяния для полиметилметакрилатов.** Хидэсима, Иваянаги, Дзайрё сикэн, J. Japan Soc. Test. Mater., 1957, 6, № 43, 219—223 (японск.)

66357. **Дихроизм и поляризация люминесценции растянутых пленок поливинилового спирта.** Ханле, Клейнпоппен, Шарман (Dichroismus und Lumineszenzpolarisation an verstreckten Polyvinylalkohol-Folien. Hanle W., Kleinpoppen H., Scharmann A.), Z. Naturforsch., 1958, **13a**, № 2, 64—72 (нем.)

Исследована взаимосвязь поляризации люминесценции (ПЛ) и дихроизма (Д) и их зависимость от степени растяжения окрашенных пленок поливинилового спирта, а также соотношение между этими анизотропными явлениями и ориентацией молекул в пленках. Установлено, что ПЛ и Д растут по мере увеличения растяжения, достигают максим. величины при относительном удлинении $v = 1{,}8$ и затем падают. При этом пленка мутнеет. ПЛ зависит от поляризации возбуждающего света. ПЛ уменьшается с увеличением конц-ии окрашивающего в-ва, а при постоянной конц-ии отношение ПЛ растянутой пленки к нерастянутой линейно растет при увеличении v. Если пленка насыщается водяными парами, то ее помутнение наступает при гораздо бо́льших растяжениях ($v = 4$). Это объясняется лучшей ориентацией макромолекул при растяжении влажной пленки. Рентгенограммы обнаруживают в пленках периодич. чередование аморфных и кристаллич. областей. Пленка, окрашенная акридиновым оранжевым, обнаруживает высокий Д (фактор Д равен 6), откуда следует, что молекулы акридинового оранжевого ориентированы своими большими осями перпендикулярно цепям молекул поливинилового спирта.

Э. Казбеков

66358. **Исследование вязкоупругости твердых высокомолекулярных веществ с помощью ультразвука.** Маэда, Дзайрё сикэн, J. Japan Soc. Test. Mater., 1957, 6, № 43, 205—208 (японск.)

66359. **Течение и турбулентность в полиэтилене.** Уэстовер, Максуэлл (Flow behavior and turbulence in polyethylene. Westover R. F., Maxwell Bryce), S. P. E. Journal, 1957, **13**, № 8, 27—35 (англ.)

Исследовано влияние т-ры, давления и диаметра трубы на скорость течения полиэтилена низкого мол. веса из литьевой машины. Приведены данные по зависимостям скорости сдвига от напряжения сдвига σ_c для т-р 120—210° и четырех труб диам. 0,20—0,125 дюйма. Турбулентное течение сопровождалось явлением разрыва сплошности отливаемого материала и изменением наклона прямой линии на графике вышеупомянутой зависимости. Величина σ_c, при которой наступала турбулентность, уменьшалась с увеличением т-ры или диаметра трубы. Крит. скорость течения, также связанная с появлением турбулентности, менялась как обратная величина диаметра трубы, что хорошо согласуется с турбулентностью типа Рейнольдса. Диаметр стержня, отливаемого из полиэтилена, возрастает как с увеличением давления литья, так и скорости течения и становится постоянным с переходом в турбулентное течение. Вязкость, вычисленная из критерия Рейнольдса, возрастает, в то время как кажущаяся вязкость [η] уменьшается и зависит от температурно-временной истории материала. [η] может возрастать со временем при повышенной т-ре благодаря разветвлению и запутыванию цепей, которое происходит тем сильнее, чем выше т-ра и время воздействия ее. Авторы считают, что хотя на основании сравнительно небольшого кол-ва эксперим. данных для одного типа полимера они получили хорошее согласие с критерием Рейнольдса, это не исключает возможности течения, согласованного с теорией структурной турбулентности. Показана возможность отличить турбулентность типа Рейнольдса от других типов.

И. Вишняков

66360. **Случайные явления плавкого разрыва при экструзии литых пластиков.** Торделла (Occurence of melt fracture in extrusion of molten plastics. Tordella J. P.), S. P. E. Journal, 1957, **13**, № 8, 36, 62 (англ.)

Изучено влияние радиуса r литникового отверстия на крит. скорость течения $Q_{кр}$, при которой появляется структурная турбулентность или плавкий разрыв. Полиэтилен марки «Алатон 14» отливали сквозь литниковые отверстия различных r на литьевых машинах разных типов, причем во всех случаях установлено, что Q , при которой и выше которой литой материал претерпевает разрыв сплошности, пропорциональна диаметру третьей степени, а не просто диаметру, как это утверждали ранее Максуэлл и Уэстовер (см. пред. реф.); это положение подтверждено на полимерах других типов, как линейных, так и разветвленных.

И. Вишняков

66361. **Природа поверхности частиц в латексе гевеи и пастах из гидрохлорированных каучуков и поливинилхлорида.** Схюр (The nature of the particle surface in hevea latex and pastes of rubber hydrochloride and polyvinyl chloride. Schuur G.), J. Colloid. Sci., 1957, 12, № 6, 538—548 (англ.)

Изучены реологич. свойства дисперсий ряда полимеров: гидрохлорированного НК, окисленных гидрохлорированного НК и поливинилхлорида (I), метилированных НК и I и циклизованного НК — в трикрезолфосфате, дибутилфталате, хлордифениле и парафинах в зависимости от содержания некоторых поверхностноактивных в-в (аминов и органич. к-т). Показано, что небольшие кол-ва триэтаноламина существенно изменяют вязкость паст из гидрохлорированного НК, окисленного метилированного НК, но не оказывают влияния в случае паст из метилированного НК. Присутствие малых кол-в бензойной к-ты снижает эти эффекты. Это объясняется взаимодействием аминогрупп с карбоксильными группами в каучуке, образовавшимися в нем в результате окисления или имевшимися ранее. Присутствие таких групп даже в исходном продукте доказывается наличием отрицательного заряда частиц латекса, в то время как частицы метилированных продуктов нейтральны. Увеличение полярности поверхности частиц увеличивает коллоидно-хим. устойчивость этих частиц в полярных средах и снижает ее в неполярных. Поведение паст из окисленного I аналогично, причем число карбоксильных групп на поверхности частиц возрастает при окислении продукта и одновременно увеличивается механич. устойчивость частиц, что указывает на

образование связей между различными кислородсодержащими группами отдельных частиц. Подобные свойства нельзя объяснить наличием в пастах только обычных сил межмолекулярного взаимодействия.

Н. Платэ

66362. **Конфигурация свободных радикалов. Нестереоспецифичность сополимеризации** ***цис-*** **и** ***транс*****-2-бутена с SO_2. Скелл, Вудуэрт, Мак-Намара** (Configuration of free-radicals. Non-stereospecificity of *cis*-and *trans*-2-butene-sulfur dioxide copolymerizations. Skell Philip S., Woodworth Robert C., McNamara James H.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 5, 1253—1256 (англ.)

Рассмотрены исключения из общего положения о стереоспецифичности свободнорадикальных р-ций и приведены доказательства того, что сополимеризация *цис*-(I) и *транс*-2-бутена (II) с SO_2 не является стереоспецифичной. Описано получение сополимеров I и II с SO_2 в различных условиях, причем для пар I — SO_2, II — SO_2 всегда соблюдались идентичные условия полимеризации. Инициирование полимеризации перекисью бензоила и светом и ингибирование гидрохиноном подтвердили мнение, что полимеризация является свободнорадикальным процессом, причем $AgNO_3$ также вызывает свободнорадикальную полимеризацию, поскольку полимеры, полученные в этом случае, были идентичны с другими. $-\sim- SO_2 - CHCH_3 - \dot{C}HCH_3 + SO_2 \xrightarrow{k_1} \sim -$ $-SO_2-CHCH_3-CHCH_3-\dot{S}O_2$(а). I давал больше полимера, что согласуется с относительными активностями этих олефинов для присоединения $\cdot CCl_3$, $k_{цис}/k_{транс} = 2{,}4$. Ни в одном случае не наблюдалось изомеризации непрореагировавшего олефина, что подтверждает вывод о том, что при т-ре 0° и —75° $K_{роста}$ больше $K_{деструкции}$. Все полученные полимеры не имели различий в ИК-спектрах, следовательно, полимеры не являлись диастереоизомерами. Это указывает, на то, что в процессе полимеризации происходит рацемизация изомеров. Введением в р-цию полимеризации CCl_3Br и бензолсульфонилйодида, также реагирующих с олефинам по свободно радикальному цепному механизму, но с большими скоростями, показано, $C_6H_5\dot{S}O_2 + CH_2 = CHR \xrightarrow{k_2} C_6H_5SO_2$-$CH_2\dot{C}HR$ (б); $C_6H_5SO_2CH_2\dot{C}HR + C_6H_5SO_2J \xrightarrow{k_3} C_6H_5SO_2CH_2$-$CHJR + C_6H_5\dot{S}O_2$ (в), что в случае, когда $k_3 > k_1$, имеет место образование двух стереоизомерных 2-бензолсульфонил-3-йодбутанов $C_6H_5SO_2CH(CH_3)CH(CH_3)I$, ИК-спектры которых резко отличны. Полное исключение SO_2 из р-ции позволило авторам заключить, что скорость р-ции «в» примерно в 10 раз больше скорости р-ции «а» и сделать вывод, что при свободно-радикальной сополимеризации I и II с SO_2 сополимеры должны быть стереохимически идентичными, так как они получаются при р-циях медленнее, чем «в». Выведен нижний предел (1×10^4 л·моль$^{-1}$ сек$^{-1}$) для абс. константы скорости k, а также проведены энергетич. расчеты, аргументирующие сделанные авторами выводы.

Е. Кронгауз

66363. ***Бис*****-циклопентадиенилметал в виниловой полимеризации. Фурукава, Цурута** (Furukawa Junji, Tsuruta Teiji), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 6, 802 (японск.)

66364. **Распад пероксикарбаматов и их эффективность для инициирования полимеризации виниловых соединений. О' Брайен, Берингер, Месробян** (The decomposition of peroxycarbamates and their efficiency as initiators in vinyl polymerization. O'Brien Eugene L., Beringer F. Marshall, Mesrobian Robert B.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 23, 6238—6242 (англ.)

Описан синтез пероксикарбаматов (ArNH—C——OOOR): *трет*-бутил-N-фенилпероксикарбамата (I), т. пл. 83° (разл.); кумил-N-фенилпероксикарбамата (II), т. пл. 72°, и *трет*-бутилнафтилпероксикарбамата (III) из эквимолярных кол-в гидроперекиси и соответствующих изоцианатов в бензоле при 30° в присутствии следов пиридина. Распад I и II в кумоле является р-цией первого порядка; константы скоростей равны для I $1{,}51 \cdot 10^{16} \exp(-32500\ кал/RT)$ сек.$^{-1}$, для II — $1{,}26 \cdot 10^{14}$ $(-28100\ кал/RT)$ сек.$^{-1}$; III даже при низких т-рах распадается индуцированно. Образующиеся при распаде $ArNH^{\cdot}$ и $RO^{\cdot}$ радикалы инициируют полимеризацию виниловых соединений, что изучено на примере стирола и метилметакрилата. Значения инициирующей активности (f') I и II равны соответственно 0,95 и 0,73; для III значение f' падает с увеличением конц-ии III. Полимеризация, инициированная I и II, описывается обычно применяемыми ур-ниями, что говорит о высокой активности анильного радикала. Стабильный α-нафтильный радикал из III обладает низкой активностью, связанной с наличием индуцированного распада и участием в р-циях передачи цепи.

Г. Белоновская

66365. **Процесс полимеризации при радиоактивном облучении. 5. Мацуда.** Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1957, 8, № 6, 49—60 (японск.)

Обзор. Библ. 35 назв. Часть 4 см. РЖХим, 1958, 8565.

66366. **Полимеризация под действием излучения высокой энергии. II. Разложение поливинилацетата действием γ-излучения. Окамура, Ямасита, Оиси. III. Полимеризация метилметакрилата и винилацетата действием γ-излучения. Окамура, Инагаки, Катагири. IV. Замечания по механизму полимеризации в растворе, включающем передачу энергии возбуждения. Значения G для образования радикалов из различных соединений. Окамура, Манабэ, Футами** (Okamura Seizo, Yamashita Takao, Oishi Yoshisue, Inagaki Hiroshi, Katagiri Keizo, Manabe Tomonobu, Futami Shigeru), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 7, 848—850; 850—853; 853—855 (японск.)

Часть I см. РЖХим, 1957, 23267.

66367. **Полимеризация винилстеарата под действием быстрых электронов. Берлант, Адиков** (Polymerization of vinyl stearate by high energy electrons. Burlant W., Adicoff A.), J. Polymer Sci., 1958, 28, № 115, 269—274 (англ.; рез. франц., нем.)

Исследована кинетика полимеризации винилстеарата под действием быстрых электронов (1 *Мэв*, интенсивность $1{,}0 \cdot 10^3$—$20{,}10^3$ фэр/сек.) при т-рах от —30 до +100°. Скорость полимеризации при повышении т-ры медленно возрастает, а при приближении к т-ре плавления (34°) наблюдается резкое увеличение скорости р-ции. В точке, соответствующей т-ре плавления, наблюдается разрыв кривых глубина полимеризации — т-ра и мол. вес — т-ра, причем в жидком состоянии и скорость, и мол. вес ниже, чем в твердом при т-рах, близких к т-ре плавления. Скорость полимеризации при всех интенсивностях пропорциональна интенсивности излучения в 1-й степени. Мол. вес полимера возрастает в ходе р-ции. Так, при глубине превращения 8,0, 73 и 100% мол. веса соответственно равны 733, 1402 и 4000. Полученные макромолекулы, по мнению авторов, разветвлены (0,1—5 разветвлений на одну молекулу).

А. Праведников

66368. **Кинетика полимеризации 2-хлорбутадиена-1,3 на ω-форме полихлоропрена. Маргаритова М. Ф., Зверев М. П.,** Укр. хим. ж., 1957, 23, № 6, 734—737

Исследована кинетика полимеризации 2-хлорбутадиена-1,3 на ω-форме полихлоропрена при 15—90°. Изменение веса ω-полимера x во времени t подчиняется

ур-нию $x = x_0[\exp(\varphi t) - 1]$, где φ — константа скорости разветвленного процесса. Энергия активации процессов, описываемых константой φ, равна 7,8 *ккал/моль*. При повышенных т-рах происходит выпрямление кинетич. кривых, затем скорость процесса падает; одновременно возрастает выход растворимого полимера. Полученные результаты рассмотрены в свете представлений о протекании при полимеризации этого мономера р-ций разветвления кинетич. цепей. Определены также коэф. набухания μ- и ω-форм полимеров соответственно 10,95 и 2,98. А. Праведников

66369. **Полимеризация винилацетата в смеси метилацетата и метанола. Яно, Мацумото** (Jano Masayuki, Matsumoto Masakazu), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 6, 763—764 (японск.)

66370. **Об образовании полимерных углеводородов при распаде алифатических диазосоединений. Коршак В. В., Сергеев В. А.**, Докл. АН СССР, 1957, **115**, № 2, 308—311

Изучалась р-ция распада диазометана (I), диазоэтана (II), диазотолуола (III), диазодифенилметана (IV), а также их смесей в присутствии меди, триметилбората или BF_3. При распаде I в присутствии триметилбората, а также меди получались полимеры состава $(CH_2)_n$ в первом случае с колич. выходом и во втором с выходом 10—15%. Рентгенографич. исследование полученного полиметилена показало, что степень кристалличности равна 90—100%, что аналогично степени кристалличности полиэтилена низкого давления. II распадается в присутствии меди с образованием полиэтилидена (выход 40%) со степенью кристалличности 25%. III и IV распадаются в присутствии эфирата BF_3 с образованием азина бензальдегида и азина бензофенона соответственно. При разложении смесей I и II в присутствии триметилбората и I и III в присутствии BF_3 получались смеси полиметиленов, соответствующих сополимеров и азинов. Полиметилен, полученный при совместном разложении I и II содержит боковые метильные группы и может рассматриваться как аналог полиэтилена высокого давления. Сополимер, полученный из I и III в присутствии BF_3, представляет собой полистирол, т. пл. 220—224°, похожий на изотактич. полистирол. В статье приведены кривые деформации полимеров в зависимости от т-ры под действием постоянной нагрузки (100 *г* на 4 *мм*) при скорости нагревания 75° в час. На основании полученных результатов предполагают, что для образования изотактич. полимеров нет необходимости в наличии каталитич. поверхности. Причиной регулярного расположения заместителей является регулирующее влияние боковых групп в процессе образования полимера. Это саморегулирование зависит от пространственного влияния боковых групп («стереохимич. факторы»). В случае радикальной полимеризации конфигурация образующегося полимера представляет случай равновесного расположения заместителей в различных направлениях, приводящий к отсутствию регулярности в строении цепи. При образовании сополимера I и III имеет место ионный процесс и это обеспечивает одинаковую конфигурацию атомов С в сополимере. С. Якушкина

66371. **Получение и полимеризация винилазида. Уайли, Моффат** (Preparation and polymerization of vinyl azide. Wiley Richard H., Moffat James), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 8, 995—996 (англ.)

Описано получение винилазида (I) и его полимеризация (в р-ре, суспензии, эмульсии и в блоке) в присутствии инициаторов полимеризации перекиси бензоила (II) или нитрила азобисизомасляной к-ты (III). Полимер I белое твердое, довольно тугоплавкое в-во, легко воспламеняющееся. При полимеризации значительная часть I превращается в высококипящую жидкость, не содержащую 1,2,3-триазола, хорошо растворимую в воде. При нагревании выше 70° I разлагается с образованием N_3H. Авторы обращают особое внимание на необходимость соблюдения предосторожностей при работе с I, так как он чрезвычайно взрывоопасен. 100 *г* β-хлорэтилового эфира *n*-толуолсульфокислоты кипятили 24 часа с небольшим избытком азида Na в миним. кол-ве водно-метанольной смеси до образования гомог. р-ра. Затем реакционную смесь разбавляли водой и экстрагировали эфиром. После сушки и отгонки эфира получен β-хлорэтилазид (IV), т. кип. 45°/25 *мм*, выход 57—65%. К горячему р-ру, содержащему 100 *г* KOH, 400 *мл* воды и 500 *мл* этиленгликоля, прибавляли по каплям 52,5 *г* **IV**. Образующийся I отгоняли из реакционной смеси вместе с водой по мере образования и затем отделяли от воды вымораживанием и декантацией; выход I ~ 60%, т. кип. 30°, не замерзает при —80°. Р-р I (1 *мл*) в 3 *мл* CH_3OH, содержащий 3 *мг* III, нагревали 1—24 часа при 50—75°. Выход полимера 5%. В суспензии полимер получить не удалось. Полимеризацией в эмульсии при 50—75° в течение 1—24 час. с 0,5% персульфата аммония, 10% лаурилсульфата Na и 0,2% бисульфата Na, при pH 2 (подкисление CH_3COOH) получен полимер с небольшим выходом. Блочной полимеризацией I в присутствии 0,1—1% II или III при 50—70° получен полимер с выходом не более 5%. При т-ре выше 70° наблюдается разложение I. Е. Кронгауз

66372. **Полимеризация тетразамещенных аллилметилсиланов. I. Кинетика полимеризации аллилтриметилсилана и диаллилдиметилсилана. II. Механизм радикальной полимеризации аллилтриметилсилана. Микулашова, Гривик** (Polymerizácia tetrasubstituovaných alylmetylsilánov. I. Kinetika polymerizácie alyltrimetylsilánu a dialyldimetylsilánu. II. Mechanizmus radikálovej polymerizácie alyltrimetylsilánu. Mikulášová D., Hrivík A.), Chem. zvesti, 1957, **11**, № 11, 641—650; № 12, 708—714 (словацк.; рез. русск., нем.)

I. Исследована полимеризация аллилтриметилсилана (I) и диаллилдиметилсилана (II), инициированная перекисью дитретичного бутила (III) (1—5%), при 120—150° (глубина полимеризации ~ 5%). Общие энергии активации полимеризации I и II равны 34—35 и 24,5—25,2 *ккал/моль* соответственно. Скорость полимеризации пропорциональна конц-ии инициатора. Средняя степень полимеризации полимеров I равна 3,8—4,7, II равна 4,4—9,3. Величина среднего мол. веса не зависит от конц-ии инициатора и растет с ростом т-ры.

II. Описан метод определения *трет*-бутилового спирта в полимеризационной системе. При полимеризации I, инициированной 1% III, установлено образование *трет*-бутилспирта, очевидно, в результате побочной р-ции. Р. Милютинская

66373. **Сульфостиролы. Отношение реакционности при совместной полимеризации стирола с *n*-винилбензолсульфонатом калия и *n*-сульфамидостиролом. Уайли, Тринлер** (Sulfostyrenes. Reactivity ratios for the copolymerization of styrene with potassium *p*-vinylbenzenesulfonate and with *n*-sulfoamidostyrene. Wiley Richard H., Trinler W. A.), J. Polymer Sci., 1958, **28**, № 116, 163—170 (англ.; рез. франц., нем.)

Сополимеры стирола и *n*-сульфамидостирола (т-ра 90° и 1% гидроперекиси *трет*-бутила в диметилформамиде) осаждались из р-ра этанолом; $r_1 = 0{,}24$, $r_2 = 1{,}07$. Сополимер стирола с K-солью винилбензолсульфокислот выделяется из р-ра по мере его образования; $r_1 = 0$, $r_2 = 0{,}56$. Азеотропный состав соответствует отношению мономеров ~ 30/70. Н. Мотовилова

66374. **Сополимеризация акрилонитрила и N-арилметакриламидов. Акиёси, Асо, Мураками, Садаката** (Akiyoshi Saburo, Asoo Chuji, Murakami Yukito, Sadakata Kazuo), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 8, 1081—1084 (японск.)

66375. **Эмульсионная полимеризация акрилонитрила — хлористого винилидена. Нагао, Утида, Ямагути** (Nagao Hideo, Uchida Moriya, Yamaguchi Teruo), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 12, 1425—1429 (японск.)

66376. **Эмульсионная полимеризация акрилонитрила и хлористого винилидена; влияние добавления мономеров в полимеризационную систему на процесс полимеризации. Нагао, Ямагути** (Nagao Hideo, Yamaguchi Teruo), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 12, 1429—1431 (японск.)

66377. **Действие эмульгатора на состав сополимера акриламида и стирола. Утида, Нагао** (Uchida Moriya, Nagao Hideo), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 7, 945—946 (японск.)

66378. **Влияние перемешивания на порядок реакции водной полимеризации акрилонитрила. Утида, Нагао** (Uchida Moriya, Nagao Hideo), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 4, 507—508 (японск.)

66379. **Суспензионная полимеризация хлортрифторэтилена в системе $K_2S_2O_8$ — $NaHSO_3$. Кодзима, Нагасэ, Мурамацу, Баба** (Kojima Rimpei, Nagase Shunji, Muramatsu Hiroshige, Baba Hajime), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 4, 499—502 (японск.)

66380. **Влияние ингибиторов на эмульсионную полимеризацию акрилонитрила. Утида, Нагао** (Uchida Moriya, Nagao Hideo), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 6, 768—773 (японск.)

66381. **О структурировании при полимеризации виниловых эфиров ароматических карбоновых кислот. Хопф, Люсси** (Über die Vernetzung bei der Polymerisation von Vinylestern aromatischer Carbonsäuren. Hopff Heinrich, Lüssi Heinz), Makromolek. Chem., 1957, 25, № 1—2, 103—118 (нем.; рез. англ.)

Сделана попытка выяснить механизм сшивания под влиянием ароматич. виниловых эфиров карбоновых к-т, а также зависимость между структурой ароматич. остатка и его реакционной способностью. Предполагается, что степень набухания сшитых полимеров в данном р-рителе и при данной т-ре является функцией степени сшивания. Сополимеризация метилметакрилата с различными эфирами проводилась при 50° в присутствии перекиси бензоила. В качестве эталона для сравнения служил дивинилизофталат. Принимается, что структурирование вызывается радикалами, инициирующими полимеризацию, путем присоединения к ароматич. кольцу. Структурирующая способность нафталинового, тионафтенового и кумаронового ядра заметно превосходит реакционную способность бензольного ядра; наибольшей реакционной способностью обладает антраценовое ядро, но одновременно наблюдается ингибирование. Н. Мотовилова

66382. **Приготовление блочных сополимеров третично-аминовым методом. Бамфорд, Уайт** (The preparation of block copolymers by the tertiary base method. Bamford C. H., White E. F. T.), Trans. Faraday Soc., 1958, 54, № 2, 268—277 (англ.)

Синтезированы полимеры метилметакрилата, содержащие группу триэтиламина (I) и *н*-бутиламина (II) (РЖХим, 1957, 19435), а также полимеры с двойной связью в концевой группе (III). Изучена полимеризация акрилонитрила в бензольном р-ре при 60°, катализированная динитрилом азоизомасляной к-ты в присутствии I, II или III в качестве передатчиков цепи (ПЦ). Определялись степень полимеризации и конц-ии амино- и метоксигрупп в полимерах. В результате ПЦ конечной группой I—III образуется блочный сополимер (БС), в то время, как при ПЦ любым другим звеном полимерной цепи образуется привитый сополимер (ПС). Предложен метод определения констант ПЦ концевой группой (C_1) и любой другой группой полимерной цепи (C_2) из выведенного авторами ур-ния: $53[CH_3O]/[\bar{a}]\{31-100[CH_3O]\} = 2C_2[A]/[B] + C_1[E]/[B]$, где $\bar{a}$ — степень полимеризации I или II, $[A]$ — конц-ия метилметакрилата в I или II, $[B]$ — конц-ия аминогрупп; C_1 для I равна 0,127, для II 0,034; $C_2 < 2 \cdot 10^{-5}$. В случае III образуются главным образом ПС, а в случае I и II — БС A_nB_m, где n 80—240, m 900—10 000. Обсуждены условия, при которых получаются БС с малым содержанием примесей (ПС и гомополимеры акрилонитрила). Г. Королев

66383. **Новый класс катализаторов для катионной полимеризации. Лонгуэрт, Плеш** (A new class of catalyst for cationic polymerisations. Longworth W. R., Plesch P. H.), Proc. Chem. Soc., 1958, Apr., 117 (англ.)

Исследована возможность применения в качестве катализаторов для полимеризации ацетил-(I), бензоил-(II) и *трет*-бутилперхлоратов (III), ацетилфторбората (IV) и систем CH_3COCl (V) — $ZnCl_2$ (VI), C_6H_5COCl — VI. Большинство опытов проведено в открытых ампулах при комнатной т-ре. Стирол (VII) быстро образует хрупкий полимер со всеми катализаторами в массе, в CH_3NO_2 (VIII), CCl_4, $CHCl_3$, CH_2Cl_2 (IX), причем с II — в вакуумной системе. V, CH_3COOH, $AgClO_4$ и VI по отдельности полимеризации VII не вызывают. Инден ведет себя аналогично VII; α-метилстирол и изобутилвиниловый эфир (X) образуют смесь олигомеров. Циклопентадиен с I, II, III дает мягкие полимеры, темнеющие на воздухе. *Изо*-C_4H_8 не полимеризуется даже при —90°, но образует сополимер с VII в эквимолекулярном р-ре в IX в присутствии I. 1,1-дифенилэтилен с I образует димер. ИК-спектр поли-VII, полученного в IX с II и IV и в VIII в присутствии V—VI, указывает на наличие карбонильных групп и отсутствие замещения в кольце. УФ-спектр полимера X, полученного с I или II в IX, указывает на присутствие бензоильной и ацетильной групп. Предполагается, что в описанных случаях протекает катионная полимеризация, инициированная ионами карбоксония или карбония, образующимися из солеобразных катализаторов. А. Арест-Якубович

66384. **Катионная полимеризация α-метилстирола. Уэрсфолд, Байуотер** (Cationic polymerization of α-methylstyrene. Worsfold D. J., Bywater S.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 18, 4917—4920 (англ.)

Описана катионная полимеризация α-метилстирола (I) в р-ре CH_2Cl_2 при помощи комплекса BF_3 — эфир — вода (II). Исследовалось влияние т-ры от +20° до —20°, конц-ий мономера и компонентов комплекса. С повышением конц-ии I скорость р-ции возрастает, наибольшая глубина превращения достигается при —20°. При повышении конц-ии воды и эфира скорость полимеризации снижается. При понижении конц-ии воды скорость р-ции очень изменчива и в основном падает. Степень полимеризации изменяется в меньшей степени, не зависит от конц-ии BF_3 и воды и снижается с повышением конц-ии эфира. Скорость р-ции выражается ур-нием: $-d[M]/dt = K_i[C][M](2 + K_p[M]/K_0,$

а степень полимеризации $DP = 2 + K_p[M]/K_0$, где [M] и [C] — конц-ии мономера и комплекса соответственно. Инициирование полимеризации осуществляется за счет протонов, отдаваемых гидратами BF_3 (возможны 2 вида гидратов: моногидрат, легко отдающий протоны, нестабильный $H^{+}(\overline{B}F_3OH)$ и относительно стабильный дигидрат $(H_3^{+}O)(BF_3OH)$. Инициировать р-цию может и комплекс II $(C_2H_5O^{+}H_2)(BF_3OC_2\overline{H}_5)$.

Е. Родионова

66385. Полимеризация этилена на соединениях титана низшей валентности. Ладлум, Андерсон, Ашби (The polymerization of ethylene by lower valent compounds of titanium. Ludlum D. B., Anderson A. W., Ashby C. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 6, 1380—1383. Discuss., 1383—1384 (англ.)

Измерялась скорость полимеризации C_2H_4 на катализаторах, полученных смешением $TiCl_4$ с металлалкилами (МА): Li *н*-C_6H_{13} (I), LiAl (*н*-$C_7H_{15})_4$ (**II**), Al (*изо*-$C_4H_9)_3$ (III), $Al(C_2H_5)_3$ (**IV**). МА приливался к р-ру $TiCl_4$ в декалине в атмосфере C_2H_4. При обратном порядке смешения скорость несколько ниже. Предполагается, что катализатор образуется быстро и дальнейшие его превращения не влияют на скорость р-ции. Скорость пропорциональна давлению C_2H_4 и конц-ии $TiCl_4$, зависит от вида МА и соотношения МА : $TiCl_4$. Последняя зависимость проходит через максимум. Активность катализаторов, полученных из разных МА при 100°, убывает в ряду (в скобках — оптимальное соотношение МА : $TiCl_4$): **III** (3) > **II** (2) > **IV** (5) > I (2). С ростом т-ры скорость также проходит через максимум, положение которого зависит от вида МА и отношения МА : $TiCl_4$. Исследовано валентное состояние Ti в системе $TiCl_4$ — **IV** по выделению C_2H_6 при смешении. Максимум активности соответствует Ti^{2+}. Предполагается, что активным центром является алкильное производное Ti^{2+}. Вид зависимости активности катализатора от МА, отношения МА : $TiCl_4$ и т-ры объясняется разной степенью алкилирования Ti. Возможно, вид МА влияет и на скорость роста полимерной цепи.

А. Арест-Якубович

66386. Синтез и полимеризация метоксизамещенных (в ядре) стиролов. II. Синтез и полимеризация диметоксистиролов. Запевалова Н. П., Котон М. М., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 8, 2142—2145

Впервые синтезирован 2,5-диметоксистирол (I). Гидрохинон действием $(CH_3)_2SO_4$ превращен в *n*-$C_6H_4(OCH_3)_2$, ацетилированием которого $CH_3COCl + AlCl_3$ получен 2,5-диметоксиацетофенон; последний восстановлен по Меервейну — Пондорфу в 2,5-диметоксифенилметилкарбинол, выход 70%, т. пл. 98—99°. Дегидратацией карбинола над $KHSO_4$ получен I, т. кип. 113°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5584, d_4^{20} 1,0622. Изучена кинетика термич. полимеризации I и 3,4-диметоксистирола (II) при 100, 110, 125 и 135°. Дилатометрич. путем установлено, что на скорость полимеризации диметоксистиролов оказывает влияние взаимное расположение метоксигрупп в бензольном кольце. Замечено, что диметилстиролы имеют ~ в 2 раза большую скорость полимеризации, чем соответствующие диметоксистиролы, образуя ряд: 2,5-диметилстирол > 3,4-диметилстирол-> стирол > I > II. Полученные полимеры диметоксистиролов — прозрачные термопластичные массы, растворимые в C_6H_6 и нерастворимые в спиртах. Полимер I имеет т. размягч. 98° (по Вика) и характеристич. вязкость 0,7; полимер II имеет т. размягч. 93° и характеристич. вязкость 3,3. Рассчитаны значения K_0 и U: для I $K_0 = 5 \cdot 10^4$; $U = 17 \pm 1{,}0$; для II $K_0 = 3 \cdot 10^4$; $U = 17{,}5 \pm 0{,}5$.

Т. Макарова

66387. Полимеры оксациклобутана I. Синтез и основные свойства. Фартинг (Polymers from oxacyclobutanes. I. Synthesis and general properties. Farthing A. C.), J. Appl. Chem., 1958, 8, № 3, 186—188 (англ.)

Приведены данные о синтезе соединений общей ф-лы (—O·CH_2·CRR′·CH_2—) с применением в качестве исходного в-ва в основном галоидопроизводных пентаэритрита, об условиях полимеризации в присутствии катализаторов типа Фридель — Крафтса и о некоторых свойствах полимеров (т. пл., растворимость, кристаллич. характер) в зависимости от природы радикалов. Наибольший интерес представляет полимер 3,3-*бис*-хлорметилоксациклобутана (или соответствующее оксипроизводное), кристаллич., нерастворимое и химически стабильное в-во.

Н. Мотовилова

66388. Кинетические исследования сшивания. V. Влияние деградационной передачи цепи при аллиловой полимеризации на точку гелеобразования. Оива (Oiwa Masayoshi), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 9, 1403—1407 (японск.)

Часть IV см. РЖХим, 1957, 27063.

66389. По поводу статьи Н. Н. Знаменского «К вопросу о кинетике взаимодействия озона с резиной». Зуев Ю. С., Праведникова С. И., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 11, 2586—2588

Авторы считают, что сделанное Знаменским (РЖХим, 1957, 23281) допущение о существовании пропорциональности между скоростью изменения длины образца резины в атмосфере O_3 и скоростью хим. р-ции между каучуком и O_3 неверно, так как процесс озонирования сопровождается растрескиванием образца и в ходе опыта непрерывно изменяются напряжение, деформация и размеры образца. Использование для кинетич. расчетов области удлинений 1—1,5% не обосновано, а зависимость времени до разрыва образца в атмосфере O_3 от величины начальной деформации определена, по мнению авторов, неверно.

А. Праведников

66390. Радиационно-химические реакции ненасыщенных полиэфиров. Чарлсби, Уичерли, Гринвуд (Radiation reactions of unsaturated polyesters. Charlesby A., Wycherley B., Greenwood T. T.), Proc. Roy. Soc., 1958, **A244**, № 1236, 54—71 (англ.)

Исследовано действие ионизирующих излучений (γ-излучение Co^{60} и электроны с энергией 2 *Мэв*) на полиэфиры, полученные из 1) диэтиленгликоля и малеиновой к-ты, 2) пропиленгликоля, малеиновой и янтарной к-т и 3) этиленгликоля, пропиленгликоля и адипиновой к-ты (мол. в. 721—2166). Время, необходимое для гелеобразования, не зависит от интенсивности излучения и присутствия O_2. Увеличение ненасыщенности полимера незначительно увеличивает скорость сшивания; в то же время полностью насыщ. полимеры при примененных дозах геля не образуют, что указывает, по мнению авторов, на то, что гель образуется в результате полимеризации с участием двойных связей. Повышение т-ры при облучении снижает скорость полимеризации. Добавка аллилтиомочевины, 8-оксихинолина, нитробензола и антрацена несколько снижает скорость р-ции; в присутствии хинона наблюдается заметный индукционный период. Полученные результаты указывают на необычный (1-го порядка) механизм р-ции обрыва цепей. Исследование кинетики полимеризации полиэфиров в присутствии перекиси бензоила показало, что и в этом случае р-ция имеет 1-й порядок по перекиси.

А. Праведников

66391. Гелеобразование в растворе акрилонитрильного полимера и стабилизаторы гелеобразования. Утида, Нагао (Uchida Moriya, Nagao Hideo), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 5, 638—641 (японск.)

66392. **Обратимо сшитые и разветвленные высокополимеры. Рингсдорф, Гребер** (Über reversibel vernetzte und verzweigte Hochpolymere. Vorläuf. Mitt. Ringsdorf H., Greber V.), Makromolek. Chem., 1958, 25, № 3, 237—239 (нем.)

Описан метод обратимого структурирования и разветвления, основанный на взаимодействии альдегидной и аминной групп с образованием оснований Шиффа, в которых под влиянием к-т снова разрывается азометиновая связь. Для получения дивинильных производных этих оснований (I) проведена р-ция между диальдегидами (или соответственно диаминами) и *n*-аминостиролом, *n*-акрилоксибензальдегидом, формилфенилаллиловым эфиром и др. В условиях опыта азометиновые связи неспособны к радикальной цепной полимеризации, поэтому могла быть проведена сополимеризация полученных соединений со стиролом, хлорстиролом, метилметакрилатом. При очень незначительных добавках I ($\sim$ 0,005%) получались при полимеризации только ограниченно набухающие продукты, которые приобретали растворимость под влиянием разб. к-т. Описанный способ позволяет, напр., определить, при какой степени структурирования утрачивается растворимость, какова величина сшитых или разветвленных участков и т. п. Возможно обратимое получение привитых сополимеров с боковыми цепями определенной длины. Н. Мотовилова

66393. **Органические реакции синтетических высокомолекулярных соединений. Имото Минору,** Сайсин-но кагаку то соно оё, 1957, № 9, 131—148 (японск.)

Обзор. Библ. 28 назв.

66394. **Хлорирование полиэфиров акриловой и метакриловой кислот. Сметс, Фурнакс** (Chlorination of polyacrylic and polymethacrylic esters. Smets G., Fournaux J.), Makromolek. Chem., 1957, 24, № 2, 133—140 (англ.)

Изучалось ионное и фотохим. хлорирование полиметил- и полиэтилакрилатов и полиметилметакрилата (I). Положение галоида определялось анилиновым методом. При ионном хлорировании полиакрилатов, проводимом при 100° в присутствии йода как катализатора, первый атом хлора входит в α-положение, следующий атом хлора — в эфирную группу. I не склонен к ионному хлорированию. Фотохим. хлорирование велось в среде CCl_4 при УФ-облучении. В случае хлорирования I хлор входит вначале в боковую, а затем в главную цепь, причем хлор главной цепи не дает р-ции на анилин. Исследования характеристич. вязкости хлорированных продуктов показали, что при фотохлорировании в случае больших конц-ий хлора происходит разрушение цепей, что наиболее характерно для I, чем для производных полиакрилатов. Ионное хлорирование не вызывает разрушения полиэфиров акриловой к-ты. В. Рабинович

66395. **Бромные числа полимеров пропилена и бутилена. Вуд** (Bromine number of propylene and butylene polymers. Wood J. C. S.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 3, 372—375 (англ.)

Определение бромных чисел тримера и тетрамера пропилена дает значения, превышающие теоретические на 10—30%. Для доказательства отсутствия в полимерах пропилена примесей для очищенных их фракций определены с применением спектроскопич. и хроматографич. методов содержание в них Н до и после гидрирования, диолефинов, ацетиленовых производных и др. Показано, что исследованные фракции с точностью до 1—2% состоят только из алифатич. моноолефинов. Предлагается видоизмененный электрометрич. метод, который позволяет получать результаты, совпадающие с рассчитанными, для полимеров пропилена и бутилена. Н. Мотовилова

66396. **Измерение коэффициента распределения в дейтерообменной реакции при действии разбавленной тяжелой водой на поливиниловый спирт. Такахаси, Онодзато Окадзима** (Takahashi Naomichi, Onozato Kenji, Okajima Saburo), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 6, 767—771 (японск.)

66397. **Пиролиз полиметилметакрилатов. Цукуи** (Tsukui Michio), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 9, 1202—1204 (японск.)

66398. **Влияние кислорода на деструкцию полиметилметакрилата. Козьмина О. П., Ширшова А. Н.,** Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 12, 1878—1879

При нагревании полиметилметакрилата (I) при 200° деструкция происходит только в присутствии O_2, причем в случае очищ. переосажденных образцов степень полимеризации резко снижается без выделения мономера. Последний факт свидетельствует, по мнению авторов, о том, что разрыв связей происходит не у концов, а внутри молекулы полимера, в тех местах, где при действии O_2 образуются перекисные группировки. Примеси, содержащиеся в технич. I (мономер, пластификатор), сильно ускоряют процесс деструкции. Добавка антиоксидантов — вторичных ароматич. аминов и фенолов — резко увеличивает устойчивость I к термоокислительной деструкции. При нагревании в атмосфере N_2 I не претерпевает деструкции. А. Праведников

66399. **Получение линейных полиэфиров, производных протокатехиновой кислоты. Бок, Андерсон** (Linear polyesters derived from protocatechuic acid. Bock Louis H., Anderson James K.), J. Polymer Sci., 1958, 28, № 116, 121—127 (англ.; рез. франц., нем.)

С целью получения полимеров с более симметричной и жесткой структурой и, следовательно, более высокой т-рой плавления при меньшей разности между последней и т-рой размягчения исследовано циклич. производное протокатехиновой к-ты. Последнее было приготовлено сплавлением ванилина с KOH; т. пл. 198—204° (из воды). Обе фенольные группы этерифицированы при взаимодействии с эпихлоргидрином в присутствии NaOH; при этом получается 1,4-бензодиоксановое производное (6-(или 7)-карбокси-2-оксиметил-1,4-бензодиоксан) в виде смеси двух изомеров. Конденсация в линейные эфиры проводилась под вакуумом нагреванием при 270—300°. Из расплавленного полиэфира пропусканием через отверстие диам. 0,04 *см* могут быть получены волокна; при применении в процессе растяжения на 140% эти волокна имеют прочность 4,4 *г/денье*, т. пл. 210° и т-ра размягчения 145°. Н. Мотовилова

66400. **Приготовление и полимеризация 1,4-бутандиолмоновинилового эфира. Кунитика, Сакакибара** (Kunichika Sango, Sakakibara Yasumasa), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, 761—763 (японск.)

66401. **Приготовление частичных ацеталей поливинилового спирта и глиоксиловой кислоты и их вязкие свойства как полиэлектролитов. Накадзима, Исида, Сакурада** (Nakajima Akio, Ishida Susumu, Sakurada Ichiro), Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1957, 14, № 145, 259—264 (японск.; рез. англ.)

Полиэлектролиты определенной длины цепи и плотности электрич. заряда приготовлены частичной ацетализацией поливинилового спирта глиоксиловой к-той. Измерена вязкость водн. р-ров солей K, полученных ацеталей. Установлено, что если полимерная цепь, имеющая степень полимеризации 1000, содержит > 2,5 ионизуемых групп, то р-ры этих полимеров обладают

вязкостными свойствами, характерными для полиэлектролитов. Резюме авторов

66402. Исследования высокополимерных акриловых соединений. 4. УФ- и ИК-спектрографические исследования виньона N и продуктов его омыления. Байцер, Шурц (Untersuchungen an hochpolymeren Acrylderivaten. 4. UV- und UR-spektrographische Untersuchungen an Vinyon N und seinen Verseifungsprodukten. Bayzer H., Schurz J.), Z. phys. Chem. (BRD), 1957, 13, № 3-4, 223—233 (нем.; рез. англ.)

В процессе омыления виньона N (I) (40% полиакрилонитрила и 60% поливинилхлорида) его окраска изменяется от желтой до темно-коричневой. Сняты УФ- и ИК-спектры I и продуктов омыления (ПО). Для получения пленок I растворялся в диметилформамиде. Предварительно I подвергался очистке переосаждением или кипячением с HCl, так как было установлено, что в промышленном препарате имеются загрязнения, дающие селективное поглощение в УФ-области. Омыление производилось в 40%-ном NaOH в течение 2 час. Пленки из ПО получены спрессовыванием с KBr. ИК-спектры обнаруживают 3 новые полосы (2,94, 6,0, 6,37 μ) по сравнению с исходным виньоном. Эти полосы приписаны амидным группам, образовавшимся при омылении части нитрильных групп, причем отдельные цепи связываются между собой поперечными сшивками, о чем свидетельствует также резкое уменьшение растворимости. Коричневая окраска ПО обязана, по-видимому, поливинилхлориду: в процессе омыления от него отщепляется HCl, что приводит к образованию двойных связей. Освободившаяся HCl катализирует дальнейшее отщепление, и, таким образом, в результате автокаталитич. р-ции образуются полиеновые структуры, которые образуют в результате вторичных р-ций с O_2, H_2O и т. д. хромофорные группы. Сообщение 3 см. РЖХим, 1958, 34877. Э. Казбеков

66403. Сорбция влаги частично омыленным этилполиакрилатом и свойства его водных растворов. Ито, Оно, Судзуки (Ito Hiroo, Ono Yoshiyo, Suzuki Shigeneri), Когё катаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 8, 1054—1056 (японск.)

66404. О катализе образования полиэфиров путем переэтерификации. Гриль, Шнок (Zur Katalyse der Polyesterbildung durch Esteraustausch. Griehl Wolfgang, Schnock Günther), Faserforsch. und Textiltechnik, 1957, 8, № 10, 408—416 (нем.; рез. русск., англ.)

Исследована кинетика образования полиэтилентерефталата из диметилтерефталата и этиленгликоля в присутствии различных катализаторов (ацетатов, боратов и окисей тяжелых металлов, алкоголятов щел. металлов, серной к-ты и *n*-толуолсульфокислоты). Первая стадия образования полиэтилентерефталата — переэтерификация диметилтерефталата, изучалась по скорости выделения CH_3OH, вторая стадия — поликонденсация *бис*-(β-оксиэтил)-терефталата,— по изменению вязкости р-ра поликонденсата в смеси фенолтетрахлорэтан (1 : 1). Обе стадии являются р-циями 1-го порядка. Энергия активации р-ции переэтерификации составляет 9,5 и 10,6 *ккал/моль* в присутствии соответственно ацетатов Zn и Co. Наиболее активными катализаторами для обеих стадий р-ции оказались соединения тяжелых металлов; соединения щел. металлов значительно менее активны, еще менее активны к-ты. Исследовалось также влияние на скорости р-ции замены терефталевой к-ты и этиленгликоля другими дикарбоновыми к-тами и гликолями. Скорость обеих стадий р-ции зависит от природы дикарбоновой к-ты, причем исследованные к-ты располагаются в следующий ряд (по убыванию скорости р-ции): терефталевая, себациновая, фталевая, изофталевая. Природа гликоля не оказывает существенного влияния на скорость р-ции. Р. Муромова

66405. Реакции высокополимеров (о реакции омыления высокомолекулярных эфиров). Сакагути, Кобунси, 1957, 6, № 65, 401—403, 411 (японск.)

66406. Методы аналитического исследования полиэфиров. Превращения двойных связей при омылении непредельных полиэфиров. Фийолка, Ленц, Рунге (Analytische Untersuchungsmethoden für Polyester. Über Umwandlungen der Doppelbindung bei der Verseifung ungesättigter Polyester. Fijolka P., Lenz J., Runge F.), Makromolek. Chem., 1958, 26, № 1-2, 61—66 (нем.; рез. англ.)

Для определения двойной связи в непредельных полиэфирах рекомендуется применение водн. р-ров щелочи; при этом омыление протекает с большей скоростью; р-ция применительно к линейным непредельным полиэфирам проводилась в ацетоновом р-ре действием 0,5 н. р-ра водн. щелочи при комнатной т-ре; заметного изменения содержания непредельной к-ты не наблюдалось. Приведены результаты сравнительных определений содержания малеиновой и фумаровой к-ты в продукте конденсации с гликолями и доказаны преимущества работы с водн. р-рами щелочи, не вызывающими ни присоединения по месту двойной связи, ни перегруппировки *цис*-конфигурации в *транс*-конфигурацию. Н. Мотовилова

66407. Связь между теплотой реакции отверждения и реакцией окислительной конденсации в фенольных смолах. Накамура (Nakamura Yoshiro), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 6, 782—784 (японск.)

66408. Свойства гексамина в катализированной кислотой мочевинной смоле с помощью ИК-спектров. Танака, Миямото, Йосими (Tanaka Shigeyuki, Miyamoto Yasuo, Yoshimi Naoki), Когё катаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 5, 643—646 (японск.)

66409. Реакции эпоксисмол с жирными кислотами, ангидридами двухосновных кислот и с фенолформальдегидными смолами. Брейн (La chimie des réactions d'acides gras, d'anhydrides d'acides dibasiques et de résines phénol-formal avec les résines époxy. Bruin P.), Peintures, pigments, vernis, 1957, 33, № 7, 622—630 (франц.)

Исследовалась этерификация эпоксидных смол жирными к-тами, ангидридами двухосновных к-т (фталевый ангидрид), фенолформальдегидными смолами (новолак, резол). Процесс этерификации жирными к-тами осуществлялся как в отсутствие катализатора, так и в присутствии следов оснований и нейтр. солей, которые, как было показано, вели к ускорению процесса и повышению вязкости конечного продукта. При этерификации фталевым ангидридом р-ция шла вначале с образованием полуэфира и затем полного эфира. Показано, что прибавление глицерина, гликолей и аминов ускоряют р-цию. Механизм действия катализаторов не установлен. Фенолформальдегидные смолы реагируют с эпоксисмолами и сами с собой с образованием мостичной связи. Варьируя условия р-ции (т-ру и продолжительность), можно получать различные продукты: от растворимых до твердых, нерастворимых в органич. р-рителях смолообразных веществ. С. Якушкина

66410. Деполимеризация полимеров 1,2-дитиолана и 1,2-диселенолана. Бергсон, Клесон (Depolymerization of 1,2-dithiolane and 1,2-diselenolane polymers. Bergson Göran, Claeson Göran), Acta chem. scand., 1957, 11, № 5, 911—913 (англ.)

Полимеры 1,2-диселенидов, нерастворимые при обычной т-ре в органич. р-рителях, при нагревании до 60° переходят в р-р с изменением окраски. Этот р-р жел-

тый и УФ-спектр с полосой поглощения 4500 A показывает на наличие мономера в р-ре. После нескольких дней стояния из р-ра вновь выпадает желтый осадок полимера. Это указывает на процесс деполимеризации при нагревании р-ров. Аналогичное явление наблюдается также для полимеров 1,2-дитиолана, которые при нагревании способны к деполимеризации. УФ-спектры в р-ре спирта показывают полосу поглощения 2620 A, характерную для полимера и полосу в 3270 A, характерную для мономера. При определении мол. веса по Расту также наблюдается явление деполимеризации при сплавлении с камфорой. При быстром определении мол. веса его величина равна 740, после 3-часовой выдержки при 180° мол. вес равен 205. Приведены кривые поглощения для 1,2 диселенoланов и для 1,2-дитиолана и его полимеров. С. Якушкина

66411. **Мочевинoформальдегидные смолы. Накамура** (Nakamura Yoshiro), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 5, 649—653 (японск.)

66412. **Синтез полиамидов, содержащих гидроксильные группы, из дилактона и диамина. Хаяси, Такамуку, Хатихама** (Hayashi Izumi, Takamuku Setsuo, Hachihama Yoshikazu), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 5, 645—648 (японск.)

66413. **Получение N-метоксиметильных и N-метилольных производных поликапролактама и исследование их вязкостных свойств. Скварский** (Otrzymywanie N-metoksymetylowych i N-metylolowych pochodnych polianidu z kaprolaktamu oraz badanie ich własności lepkościowych. Skwarski Tadeusz), Zesz. nauk. Politechn. łódzkiej, 1957, № 15, 29—64 (польск.; рез. русск., нем.)

Показано, что при действии параформальдегида и метанола на р-р поликапролактама (I) (полиамида «6») в 95%-ной HCOOH (т-ра 60°) образуются преимущественно метоксиметильные производные I, а также некоторое кол-во метилольных производных I. Степень замещения (СЗ) в % H при N на CH_2OCH_3 (II) и CH_2OH (III) зависит в основном от дозировки формальдегида (IV). При мол. отношении IV на звено капролактама (V) равном: 1,88, 3,77, и 11,31 СЗ составила соответственно 6,36 (в том лисле замещение на II — 5,82 и на III — 0,54, 20,97 (в том числе II — 19,34 и III — 1,63) и 42,05 (в том числе II — 39,60 и III 2,45). Связывание воды, содержащейся в смеси и выделяющейся по р-ции с помощью $(CH_3CO)_2O$, практически не сказывается на СЗ: при мол. отношении IV : V = = 3,77 в отсутствие и присутствии $(CH_3CO)_2O$ (в кол-ве, достаточном для связывания всей воды) СЗ составила соответственно 18,31 и 18,97%. С увеличением СЗ увеличивается растворимость N-замещ. I (VI) в смеси $CH_3OH{=}CHCl$ (40 : 60 об.) и уменьшается его т-ра плавления СЗ 0; 6,36; 18,07 и 42,05 т-ра плавления соответственно: 212, 208—210, 170—172 и 117—120°. Определение мол. веса полученных VI методом потенциометрич. титрования конечных COOH-групп показало, что I в условиях данной р-ции не подвержен деполимеризации. При определении характеристич. вязкости [η] в 93%-ной H_2SO_4 найдено, что у VI [η] выше, чем у исходного I (1,56—1,60 вместо 1,36). Объясняется это тем, что в конц. к-те происходит отщепление боковых групп II и III с последующей сшивкой цепей. [η] в м-крезоле у I несколько выше, чем у VI любой СЗ, но уменьшение [η] — результат появления боковых групп III и II, а не деструкции; мол. вес. VI даже выше, чем у I, в связи с большим мол. весом звеньев VI. Характер измерения вязкости с конц-ией VI в р-рах смеси $CH_3OH{=}CHCl_3$ типичен для линейных полимеров и позволяет заключить, что в VI отсутствуют поперечные связи. Л. Песин

66414. **Катализированная кислотой реакция акриламида и полиакрилоамида с формальдегидом. Камогава** (Kamogawa Hiroyoshi), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 9, 1197—1201 (японск.)

66415. **Гидролиз *н*-амилтриэтоксисилана и фенилтриэтоксисилана. Спранг, Гюнтер** (The hydrolysis of *n*-amyltriethoxysilane and phenyltriethoxysilane. Sprung M. M., Guenther F. O.), J. Polymer Sci., 1958, 28, № 116, 17—34 (англ.; рез. франц., нем.)

С целью выяснения возможности стабилизации низкомолекулярных продуктов частичного гидролиза в присутствии заместителей с относительно большим объемом у атома Si исследован гидролиз *н*-амил-(I) и фенил триэтоксисиланов (II). Для I установлено наличие моноциклич. полисилоксанов с мол. весом 500—1500 с 2—4 группами SiOH на молекулу; для II получены более сложные конденсированные структуры с мол. в. 800—1200, содержащие не менее двух групп Si—OH на одну молекулу. В обоих случаях с хорошим выходом выделены полисилсесквиоксаны. Гидролиз I проводился в кислой среде при т-ре кипения изобутилметилкетона при относительно высокой конц-ии катализатора. Основные компоненты — циклотетрасилоксаны с 1—2 этокси- и 2—3 силанольными группами. В щел. среде наблюдается более легкая конденсация; с тремя мол. эквивалентами воды удается половину продукта р-ции перегнать под вакуумом; ~ 20% дистиллята после перекристаллизации идентифицировано как октан-*н*-амилоктасилсесквиоксан. Гидролиз II в кислой среде в бензольном р-ре дает сиропообразный продукт, из которого выделено несколько кристаллич. продуктов; возможно эти фракции отличаются по степени чистоты или же являются геометрич. или хим. изомерами. Гидролиз II в щел. среде проведен в том же р-рителе и с тем же катализатором (гидроокись тетраэтиламмония), как и для I. Продукт р-ции представляет смесь полимер-гомологов, в которой преобладал октамер. Последний по-видимому, образуется за счет деполимеризации более высокомолекулярного соединения. Н. Мотовилова

66416. **Новый метод приближенной математической обработки статистической и нестатистической деградации молекулярно-неоднородной целлюлозы. Виттинг, Крессиг** (Vorschlag einer Näherungsmethode zur mathematischen Behandlung des statistischen und nicht statistischen Abbaues molekular uneinheitlicher Cellulosen. Witting H., Krässig H.), Makromolek. Chem., 1958, 26, № 1-2, 47—60 (нем.; рез. англ.)

Обсуждается математич. метод рассмотрения статистич. и нестатистич. деградации. Предложен приближенный метод обработки данных по деградации неоднородных макромолекулярных в-в. Резюме авторов

66417. **Превращения целлюлозы при повышенных температурах. Сообщение 4. Влияние степени полимеризации целлюлозы на образование левоглюкозана. Голова О. П., Пахомов А. М., Николаева И. И.**, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 4, 519—521

Изучено влияние степени полимеризации хлопковой целлюлозы на выход левоглюкозана (I) при термич. распаде ее в вакууме. Найдено, что в пределах степени полимеризации 1000—150 выход I остается постоянным и составляет 59—61%. В то же время длина цепи из двух остатков глюкозы (целлобиоза) в тех же условиях нагревания в вакууме не обеспечивает образования I. Полученный при термич. обработке целлобиозы сиропообразный дистиллят (выход 25%), содержащий ~ 60% редуцирующих в-в, давал после гидролиза прирост в 12% редуцирующих в-в, что могло бы соответствовать всего 3,5% выхода I. Сообщение 3 см. РЖХим, 1957, 63592. Е. Каверзнева

66418. О влиянии солей металлов на гидролитическое расщепление целлюлозы. Хуземан, Шпинглер (Über den Einfluß von Metallsalzen auf den hydrolytischen Abbau von cellulose. **Husemann E., Spingler E.**), Makromolek. Chem., 1958, **26**, № 1-2, 178—179 (нем.)

Внесена поправка в предложенное ранее (РЖХим, 1958, 20251) объяснение результатов, наблюдавшихся при разложении целлюлозы, проводившемся в присутствии O_2 воздуха и в атмосфере N_2. Дальнейшие опыты показали, что некоторые соли (CuCl, $CuCl_2$, $ZnCl_2$) оказывают такое же влияние, как и исключение O_2. В противоположность ранее полученным данным в отсутствие ионов металлов в опытах в N_2, хотя и не происходит образования карбоксильных групп, но расщепление по прочным связям не предотвращается. Соли Cu и Zn препятствуют расщеплению при всех условиях, соли Fe такого влияния не оказывают. Опыты в присутствии O_2 без добавки солей показывают, что образование карбоксильных групп является вторичной р-цией — аутоксидацией конечных групп, образовавшихся при гидролизе. Другими словами, расщепление представляет не окисление с последующим гидролизом, как предполагалось, а гидролиз с последующим окислением. Н. Мотовилова

66419. Попытки определения местоположения заместителя в ксантогенате целлюлозы новыми методами. Саньял, Фокнер, Винсент, Первес (Attempted location of the substituent in cellulose xanthate by new methods. **Sanyal Amiya K., Falconer E. L., Vincent D. L., Purves C. B.**), Canad. J. Chem., 1957, **35**, № 10, 1164—1173 (англ.)

Для определения положения ксантогенатных групп (КГ) в ксантогенате целлюлозы (КЦ) со степенью замещения (СЗ) ~ 0,4 последний метилировали CH_3J в эфире или C_6H_6. Полученный S-метилксантогенат целлюлозы (МКЦ) (выход 91—96%) частично гидролизовали 37%-ной HCl-к-той при ~ 20°, причем ~ 40% КГ было разложено. Хроматографией на бумаге идентифицированы глюкоза и два других в-ва, идентифицированных в продуктах гидролиза 6-S-метилксантогената глюкозы. Следовательно, часть КГ в исходном КЦ находилась у $C_{(6)}$. Описанный метод дает заниженное кол-во КГ у $C_{(6)}$ и вообще неприменим для определения КГ у $C_{(2)}$ и $C_{(3)}$ из-за неустойчивости соответствующих S-метильных производных. Ацетилирование МКЦ уксусным ангидридом в пиридине ведет к образованию белого волокнистого, полностью ацетилированного продукта с неизмененной ксантогенатной СЗ. И. Леншина

66420. Изучение декарбоксилирования окисленного ацетата целлюлозы превращением кислоты в хлорангидрид и его взаимодействием с окисью серебра и бромом. Райс, Джонсон (Studies on the decarboxylation of oxidized cellulose acetate through the formation of the acid chloride from the carboxyl group and its reaction with silver oxide and bromine. **Rice F. A. H., Johnson Arthur Russell**) J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 18, 5049—5055 (англ.)

На основании описанного в предыдущей работе (РЖХим, 1957, 8160) декарбоксилирующего действия брома на Ag-соль пентаацетил-D-глюконовой к-ты, приводящего к образованию AgBr, CO_2 и альдегидо-1-бромпентаацетил-D-арабинозы, авторы изучили декарбоксилирование окисленного ацетата целлюлозы (ОАЦ), его же после восстановления $NaBH_4$ (ОАЦ-В) и его же после восстановления и реацетилирования (ОАЦ-ВА). ОАЦ получали окислением растворенного в ацетоне ацетата целлюлозы (АЦ) хромовой смесью. Установлено, что карбоксильные группы в ОАЦ, ОАЦ-В и ОАЦ-ВА могут быть замещены на хлор обработкой $SOCl_2$ в диоксане при 40—50°. В полученном продукте содержится 1—2% хлора. При действии на хлорзамещ. полимер смесью брома и Ag_2O в $C_2H_2Cl_4$ происходит декарбоксилирование с заменой —COCl-группы на Br. Обработка декарбоксилированного полимера $NaBH_4$ приводит к потере галоида без заметного уменьшения характеристич. вязкости. Изучение вязкости указывает на то, что при декарбоксилировании ОАЦ-ВА имеет место лишь незначительное падение характеристич. вязкости, в то время как при декарбоксилировании ОАЦ эффект более значителен. Это различие в поведении ОАЦ и ОАЦ-ВА авторы объясняют бо́льшим взаимодействием между полимерными цепями в ОАЦ-ВА благодаря наличию в нем свободных OH-групп, образующихся при восстановлении $NaBH_4$ кетонных или альдегидных групп. Исходным продуктом является АЦ с мол. в. 29 000, $[\alpha]^{25}D$ —4,7°, (с 1; диоксан). ОАЦ имел $[\alpha]^{25}D$ —10° (с 4; $C_2H_2Cl_4$), $[\alpha]^{22}D$ —10° (с 1; диоксан). 10 *г* ОАЦ растворяли в 500 *мл* сухого диоксана, прибавляли 25 *мл* $SOCl_2$ и нагревали 4 часа при 40—50° и высаждали выливанием в петр. эфир. 5 *г* полученного хлорангидрида суспендировали в 500 *мл* сухого *сим*-$C_2H_2Cl_4$, нагревали до растворения при 40—50° и прибавляли смесь 1,5 *г* Ag_2O и 20 *мл* р-ра сухого Br в $C_2H_2Cl_4$ (1 : 10) и нагревали еще 5 час. Смесь после фильтрования выливали в 4 *л* петр. эфира. Осадок очищали переосаждением абс. эфиром из диоксана. Е. Кронгауз

66421. Восстановление продуктов окисления углеводов периодатом. V. Состав целлюлозы. Голдстейн, Гамильтон, Монтгомери, Смит (Reduction of the products of periodate oxidation of carbohydrates. V. The constitution of cellulose. **Goldstein Irwin J., Hamilton J. K., Montgomery R., Smith F.**), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 24, 6469—6473 (англ.)

Для исследования тонкой структуры целлюлозы (Ц) применен метод, основанный на окислении Ц периодатом натрия (I) или йодной к-той с последующим восстановлением и гидролизом. Ц окисляли 0,1—0,4 *M* р-ром I (2—4°, ~ 2 месяца); полученный полиальдегид восстанавливали $NaBH_4$ и гидролизовали. Хроматографически выделены эритрит, гликолевый альдегид и небольшие кол-ва глицерина и глюкозы (0,1—0,2%), что в случае хлопковой Ц соответствовало одному глюкозному остатку (ГО) на 500—1000 окисленных ГО и вызвано, предположительно, наличием в Ц небольшого кол-ва связей, иных чем 1—4. Сообщение IV см. РЖХим, 1958, 18055. Н. Леншина

66422. К. Реология эластомеров. Труды конференции, состоявшейся в мае 1957 г. в Гарден-Сити (США). Ред. Мейсон, Вуки (The rheology of elastomers. Proc. conf. organiz. Brit. Soc. Rheol. and held at the Brit. Rubber Producers' Res. Assoc. Welwyn Garden City, May 1957. Eds **Mason P., Wookey N.** Landon — New York — Paris — Los Angeles, Pergamon Press, 1958 viii, 202 pp., ill., 50 sh.) (англ.)

66423 Д. Синтез и исследование фенольно-оксазолидиновых смол. Гостева О. К. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. хим.-технол. ин-т им. Д. И. Менделеева, М., 1958

См. также: разделы *Синтетические полимеры. Пластмассы; Лаки. Краски. Лакокрасочные покрытия; Каучук натуральный и синтетический. Резина; Искусственные и синтетические волокна Целлюлоза и ее производные. Бумага; Кожа. Мех. Желатина. Дубители. Технические белки* **и рефераты;** Физ. св-ва высокополимеров 63853, 63909—63911, 63917, 63918, 63971. Природн. высокомол. в-ва 22947Бх.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Т

У

Ф

Х

Ц

Ч

C

УКАЗАТЕЛЬ ДЕРЖАТЕЛЕЙ ПАТЕНТОВ

66098, 66100, 66323, 66324, 66345
Farbwerke Hoechst Akt. Ges. vormals Meister Lucius & Brüning 65286, 65287, 65312, 65317, 65330, 66322, 66346
Firma Herrmann J. C. 65726
Firma Hilge P. 65807
Firma Meissner J. 65296
Ford, Bacon & Davis, Inc. 65722
Fothergill and Harvey Ltd 65189
Fougera & Co., Inc. 65406
Gebler J. 66104
Geigy J. R. Soc. Anon. 65331
General Aniline & Film Corp. 65315
General Dyestuff Corp. 66347
General Electric Co. 64918
Georgia Iron Works Co. 64772
Glidden Co. 66154, 66156
Godfrey L. Cabot Inc. 66171
Goldschmidt T. Akt. Ges. 64932, 65298
Goodyear Tire & Rubber Co. 65323
Gösta Lennart Elemmert 64732
Graniteville Co. 66327
Gulf Oil Corp. 65078
Gulf Research & Development Co. 65642
Happel J. 65609
Harshaw Chemical Co. 66085
Hartmann & Braun Akt. Ges. 64774
Haven Household Manufacturing Co., 65731
Heberlein Patent Corp. 66326
Henkel & Cie G. m. b. H. 65292
Hercules Powder Co. 65307, 65310, 66259
Heymann R. 66175
Hoffman A. & Co, Inc. 66213
Hoffmann La Roche & Co. Akt. Ges. 65384
Hooker Electrochemical Co. 65074, 65604
Horizons Titanium Corp. 65092
Houillères du Bassin du Nord et du Pas-de-Calais 66088
Hürlimann E., Waldner W. 64876
Ilford Ltd. 65521
Imhauxen & Co. G. m. b. H. 66084
Imperial Chemical Industries, Ltd. 65002, 65004, 65334, 65335, 65719, 66215
Industrial Rayon Corp. 64737
Infilco Inc. 64773
Institut National de la Recherche Agronomique 65471
International Basic Economy Corp. 65716
Jaeckel G. 65183
Janeway P. W. 65617
Jonsson S. E. G. 65659

Kasey J. B. 64985
Kellogg M. W. Co. 65610
Kisielnicki B. 65978
Klein O. 65725
Knoll Akt. Ges., Chemische Fabriken 65281
Kodak-Pathé 65522
Koepp R. & Co. 66097
Kwanji M. 66256
Lanz H. Akt. Ges. 65630
Laporte Chemicals Ltd. 66320
Little A. D., Inc. 65984
Lonza Elektrizitatswerke and Chemische Fabriken Akt. Ges. 64951
Maywood Chemical Works 64970
Merck & Co., Inc. 65396, 65400
Metallgesellschaft Akt. Ges. 64741, 64742
Meyrick T. J. 66216
Mid-Century Corp. 65311
Mine Safety Appliances Co. 64919
Monsanto Chemical Co. 64973, 65011, 65022, 65289, 65320, 65470, 65480
Mora F. M. 65658
National Distillers Products Corp. 65284
Norks Hydro-Elektrisk Kvaelstofaktieselskab 65015, 66107
Norton Co. 65150
Novák J. 66163
N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij 65477
Olin Industries Inc. 65637
Olin Mathieson Chemical Corp. 64952—64954, 65071
Olivier G. A. 66092
Omnium de Porduits Chimiques Industrie Agriculture «Opcia» 65080
Österreichische Stickstoffwerke Akt. Ges. 64950
Otto C. & Co. G. m. b. H. 65005, 65007, 65573
Owens-Corning Eiberglas Corp. 65186—65188
Pan American Petroleum Corp. 65273
Paper Novelty Mfg. Co. Ltd. 66266
Parke, Davis & Co. 65401
Parks A. S. 65633
Patterson C. J. Co. 65977
Pechiney Cie de Produits Chimiques et Electrométallurgiques 65475
Pesah Freedman 65149
Petersen G. 64941
Pfizer & Co., Inc. 65402, 65403
Phillips Petroleum Co. 64320, 64743, 64838, 65003, 65616, 66105
Politechnika Slaska 63879
Pressner S. 65729

Produits Industries Soc. Anon 65070
Progil 66265
Pure Oil Co. 65620, 65623
Puschner M. 64739
Ransburg Elictro — Coating Corp. 66164
Raybestos-Manhattan, Inc. 65191
Rayonier, Inc. 66212
Rechner L. G. 66095
Reflectone Corp. 65082
Régie Nattonale des Usines Renault, Tissages de Soieries Stünzi Fils 66091
Reynolds Metals Co. 66161
Rehm & Haas Co. 65301, 66264
Rokyta M. 65265
Roland M. et Gerard Montreuil 65646
Ronzi C. 64877
Rubinstein H., Inc. 65505
Ruchs G. 65503
Ruhrchemie Akt. Ges., 65303, 65724
Rütgerswerke Akt. Ges. 66077
Rzeszowskie Załady Przemysłu Terenowego 65185
S. A. F. R. Laiterie Fermiers Réunis 64880
Salas A. 66344
Salsas-Serra F. 64940
Salvaneschi P. 65257
Sandoz Akt. Ges. 65328, 65329, 65394, 65410
Sandri R. M. 65810
Scherer Corp. 65409
Schering Akt. Ges. 65391
Schering Corp. 65383
Sealpak Corp. 65981
Seidel M. 64735
Seifert K. 65811
Shawinigan Chemicals Ltd 65308
Shell Development Co. 65275, 65614
Siemens Electric Lamps and Supplies Ltd. 65069
Siemens Schuckertwerke Akt. Ges. 66083
Simon-Carves. Ltd. 64734
Skarb Państwa (Ministerstwo Przemysłu Ronego i Spozywczego — Zarzad Przemysłu Ziemniaczanego) 65979
Smith-Douglass Co., Inc. 65010
Soc. Anon. Progil 64971
Soc. d'Electro-Chimie, d'Electro-Métallurgie et Aciéries Electriques d'Ugine 65271
Soc d'Etudes et Recherches Techniques 65472
Soc. Française d'Oxy-Catalyse Oxy-France 65285
Soc. de Institut de Serotherapie Hemopoietique 65393
Soc. Monsavon-l'Oréal 65506
Socony Mobil Oil Co. 65019, 65608, 65634
Soc. des Produits Sobral 66325

Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc 65319, 65324, 65478
Stahl-und Walzwerke Rasselstein 64834
Staley A. E. Manufacturing Co. 65718
Stambon N. V. 64740
Standard Oil Co. 64771, 65605, 65622, 65632
Standard Oil Development Co. 65615
Street R. R. & Co. Inc. 65730
Sun Oil Co. 65650
Superior Manufacturing Co. 64775
Suppo C. P. 64736
Swift & T Co. 65721, 65723
Texas Gulf Sulphur Co. 64934
Thomas, née Serna Bacci 65090
Tiarco Corp. 65089
Tidewater Oil Co. 65574
Tokłowicz M. 66157
Tomkinson's Investments Ltd. 65151
Treibs W. 65314
Troyan Powder Co. 65276
Ultra-Technik G. m. b. H. 65806
Union Carbide and Carbon Corp. 64976, 65299, 65316, 66064
Union Oil Co. of California 65294, 65728
United Gas Improvement Co. Co. 65617
Universal Oil Products Co. 65018, 65479, 65611, 65625
University of Oklahoma Research Institute 65006
Upjohn Co. 65397
Upson Co. 66168
USA, Secretary of Agriculture 65717, 65720, 65757
USA, Secretary of the Army 63606
USA, U. S. Atomic Energy Commission 64283
Vereinigte Deutsche Metallwerke Akt. Ges. 66101
Vereinigte Glanzstoff Fabriken Akt. Ges. 66072
Vitamins, Ltd 65385
Warren S. D. Co. 66260
Warszawskie Zakłady Materialow Biurowych 66177
Wasag-Chemie Akt. Ges. 66155
Welch P. R. 66169
Welsch O. D. 64878
Westinghouse Electric Corp. 65085
Whiting Corp. 64733
Williams Brothers Co. 66167
Williams C. K. and Co. 66160
Williamson Adhesives, Inc. 66166
Witte M. C. 65390
Wollard N., Mora A. 65508
Wurbs A. 65072
Zellstofffabrik Waldhof 66258

Технический редактор *Р. М. Денисова*

Подписано к печати 5/IX-1958 г. Тираж 4275 (в т. ч. 700 экз. отд. отт.) Формат бумаги 84×108 1/16. Зак 819
Печ. л. 49,20 Бум. л. 15 Уч.-изд. л. 90,3

2-я тип. Издательства АН СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

Цена 31 р. 50 к.

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ АКАДЕМИИ НАУК СССР

ОТКРЫТА ПОДПИСКА НА 1959 ГОД

Реферативный журнал, серии	Колич. номеров в год	Подписная цена на год
Астрономия и геодезия	12	115.20
Биологическая химия	24	237.60
Биология. Сводный том	24	712.80
Отдельные выпуски		
Биология. Ботаника. Сельскохозяйственные растения и почвоведение	24	129.60
Биология. Зоология и сельскохозяйственные животные	24	108
Биология. Микробиология, вирусология, паразитология и иммунология	24	86.40
Биология. Морфология и физиология человека и животных	24	172.80
Биология. Общая биология, антропология и палеонтология	24	64.80
Биология. Патология и фармакология	24	108
География. Сводный том	12	316.80
Отдельные выпуски		
География. Биологическая и медицинская география	12	57.60
География. Страноведение	12	100.80
География. Физическая география. Картография	12	158.40
Геология. Сводный том	12	345.60
Отдельные выпуски		
Геология	12	115.20
Геология. Горное дело	12	115.20
Геология. Минералогия, петрография и полезные ископаемые	12	115.20
Геофизика	12	115.20
Математика	12	172.80
Машиностроение. Сводный том	24	756

Реферативный журнал, серии	Колич. номеров в год	Подписная цена на год
Отдельные выпуски		
Машиностроение. Общие вопросы машиностроения. Конструирование машин	24	[illegible]
Машиностроение. Отраслевое машиностроение	24	172.80
Машиностроение. Технология и оборудование литейного производства	24	[illegible]
Машиностроение. Технология машиностроения, метрология, средства измерения и управления	24	216
Машиностроение. Транспортные, тяговые и подъемные средства. Двигатели	24	[illegible]
Металлургия. Сводный том	12	504
Отдельные выпуски		
Металлургия. Металловедение	12	[illegible]
Металлургия. Производство цветных и редких металлов и сплавов	12	[illegible]
Металлургия. Производство чугуна и стали	12	[illegible]
Металлургия. Сварка	12	36
Механика	12	172.80
Физика	12	360
Химия. Сводный том	24	820.80
Отдельные выпуски		
Химия. Общие вопросы. Физическая химия. Неорганическая химия. Геохимия. Аналитическая химия. Оборудование лабораторий	24	216
Химия. Органическая химия	24	[illegible]
Химия. Общие вопросы химической технологии. Технология неорганических веществ	24	108
Химия. Технология органических веществ	24	[illegible]
Химия. Химия и технология высокомолекулярных соединений	24	[illegible]
Электротехника	24	[illegible]

Реферативный журнал издается сериями (по отраслям знаний). В 1959 году для удобства читателей некоторые серии журнала выпускаются параллельно в двух вариантах: а) в виде сводного тома, охватывающего все разделы данной науки; б) в виде самостоятельных выпусков, каждый из которых посвящен определенным разделам науки. Подписка на выпуски названных серий Реферативного журнала и на сводные тома каждой серии производится раздельно.

Подписка принимается

ГОРОДСКИМИ ОТДЕЛАМИ «СОЮЗПЕЧАТЬ», КОНТОРАМИ И ОТДЕЛЕНИЯМИ СВЯЗИ, МАГАЗИНАМИ «АКАДЕМКНИГА» И КОНТОРОЙ «АКАДЕМКНИГА» ПО АДРЕСУ: МОСКВА, К-12, УЛ. КУЙБЫШЕВА, 8.

Академкнига

Printed in the USSR

